

牛渡川（烏海山系）の水質に関する研究

高橋孝悦・沢村高至・高橋時広
山形大学農学部生物環境学科森林環境資源学講座
(平成15年10月1日受理)

Study on Water Quality Analysis of Ushiwatari River in Mt. Chokai

Koetsu TAKAHASHI, Takashi SAWAMURA and Tokihiro TAKAHASHI
Section of Forest Environment and Resource, Department of Bioenvironment,
Faculty of Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka
997-8555, Japan
(Received October 1, 2003)

Summary

Ushiwatari river is located in the west side of Mount Chokai by Japan Sea in Yamagata prefecture. It is one of the famous rivers for water quality in Japan.

We carried out the water analysis about pH, EC, TN, NO_3^- -N, NH_4^{2+} -N, TP, cation (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), anion (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), BOD, COD and water temperature at nine sampling points in the river respectively from May 1997 to February 1998.

The results were as follows;

1. The pH value ranged from 6.34 to 6.75 in all sampling points and the value had a small increase from the upper to the lower stream gradually.
2. The EC value ranged from 4 to 14mS/m. The upper and middle streams were low concentration and suddenly increased at the spring in middle stream.
3. On nitrogen, we measured TN, NO_3^- -N and NH_4^{2+} -N. TN and NO_3^- -N ranged 0.2-1.3 mg/l and 0.1-1.4 mg/l respectively. They were low concentration in the upper and middle stream but suddenly increased in lower stream (rice land area). We could not almost find NH_4^{2+} -N in the river.
4. TP ranged from 0.00 to 0.25 mg/l. The concentration was low in the upper and middle stream but suddenly increased at the spring in middle stream.
5. On cation, we measured Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} . They ranged 3-10mg/l, 0.4-4 mg/l, 0.5-5 mg/l and 0.4-3 mg/l, respectively. Na^+ and Mg^{2+} concentration increased from the upper to the lower stream gradually without influence of the spring. However K^+ and Ca^{2+} were low concentration in the upper and middle stream but suddenly increased at the spring in the middle stream.
6. On anion, we measured F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . They ranged 0.5-5 mg/l, 6-20mg/l, 0.3-2 mg/l, 1.8-3.3mg/l, respectively. These four constituents showed different fluctuations in the stream. F^- increased suddenly at the spring in the middle stream like EC, TP, K^+ and Ca^{2+} . Cl^- increased from the upper to the lower stream gradually like Na^+ and Mg^{2+} . NO_3^- increased in the lower stream (rice land area) like TN and NO_3^- -N. SO_4^{2-} had a small increase from the upper to the lower stream gradually like pH value.
7. The average water temperature was about 10°C in the river. It was found to have a clear seasonable change. But the lower stream was influenced by the spring and had been kept at 7.2°C more in the winter.
8. We could not find any clear seasonable change besides water temperature in this river.
9. BOD and COD value ranged under 1mg/l each. The value showed that the river was a good quality water.

10. Nine springs at surrounding Ushiwatari river were good quality waters. The high concentration for TP was characteristic of these springs in Mt. Chokai.

These results suggested that Ushiwatari river had kept a good quality water (BOD, COD) and had no seasonable change besides water temperature, and that the river was influenced by the spring (P, K, Ca and F), riceland (N), sea-salt (Na, Cl and Mg), and then the SO_4 in atmospheric pollution.

Key words: river, water quality analysis, spring, sea salt, atmospheric pollution.

I. はじめに

牛渡川は山形県遊佐町鳥海山系の西側に位置し、日本海に隣接する小河川である。遊佐町史資料¹⁾によれば「牛渡川の上流では、洪水となれば馬が渡れないが、牛はよく渡ることができるというので牛渡川の名が生れた」とされている。下流には箕輪鮭人工孵化場があり、毎年、秋になると鮭が遡上する川である。この川は鮭の種川としての歴史も古く、文化卯三年（1806年）に天然産卵をはかったとの記録がある。本格的には昭和26年（1951年）に人工孵化場を建設し、鮭の孵化事業が開始された。また、箕輪の名の由来は、「水輪」が転じて「箕輪」となるとされている。

このように、牛渡川はその名の由来のように、水量が豊富で、安定した河川であることが、容易に想像される。実際、周囲には鳥海山の湧水が豊富にあり²⁾、牛渡川も湧水の影響を受けているものと考えられる。

また、この川の自然も豊かで、川底には藻が豊富にみられ、水生植物や淡水魚、水生昆虫などが多数確認されている³⁾。このため、この自然豊かな牛渡川は、NHKの「日本、川紀行 ―鳥海山のふもと・涌き水に藻はながれ―」で紹介されている。

しかし、この川の豊かさや遍歴を証明する実証的なデータはほとんどないのが現状である。わずかに、毎年山形県が実施する水質分析^{4) 5)}のデータがあるが、それも吹浦付近の月光川河口や洗沢川のものである。

山形県における河川等の水質分析の歴史は比較的早く、戦後すぐの昭和20年代から開始されている。1950年（昭和25年）に伊藤太郎は飛島の湧水と流水の化学的性質の研究⁶⁾を実施している。次いで、加藤武雄らが蔵王川（1951年）⁷⁾、須川水系（1951年）⁸⁾、赤川水系及び京田川水系（1955年）⁹⁾、日向川水系（1956年）¹⁰⁾、鮭川水系（1958年）¹¹⁾、松川水系（1959年）¹²⁾、月布川水系（1960年）¹³⁾、蔵王川水

系（1960年）¹⁴⁾などがあり、全国的な地球化学的研究の一環として行われている。この他にも、佐藤五郎らが飯豊山系（1986年）¹⁵⁾、庄内地方の摩耶山系（1985年）¹⁶⁾を対象に研究を実施している。このように、山形県内のほとんどの河川において水質調査が行われているが、鳥海山周辺の河川としては、日向川水系の油川、草津川、荒木川、鹿の俣川、女郎沢川などの鳥海山の南東側河川に限られており、牛渡川のある月光川水系の調査はほとんど行われていない。

一般に、河川の水質調査の目的は、①河川の地球化学的な把握、②河川の水質形成機構の解明、③河川の水質変動の把握、④河川の汚染状況の把握、⑤河川からの物質の流送機構の解明などと考えられる。特にこの内、最近の環境汚染のグローバル化を考えたとき、②、③、④の解明が重要となってきている。

既に、指摘されているように、今日の地球の環境は、石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料の大量消費、熱帯林に見られるような大規模な森林伐採やプランテーションなどによる環境破壊、都市化や生活様式の近代化に伴うゴミや生活廃水などの大量発生、畜産や養殖漁業による河川や海洋の汚染などにより、危機的な状況になっており、一国では解決困難な問題となっている。従って、京都議定書に見られるように、世界的規模での環境保全や環境汚染物質の規制が必要となってきている。そのためにも、より実証的なデータを必要としており、継続的で広範な世界的視野を持った調査が求められている。

日本においては、70年代の公害問題を契機に、様々な角度から全国的な調査・研究が行われるようになり、大気汚染、工場排水、生活排水の規制と言った主に生活環境の問題の規制が強化された。80年代後半から90年代に入ると、白神山地や釧路湿原のように、全国各地で自然環境の保全と保護の取り組みが行われ、最近、これらが世界遺産に登録されるなど、自然環境の保全と管理の流

キーワード：河川、水質分析、湧水、海塩成分、大気汚染物質

れを生み出しつつある。

従って、生活環境の改善のための環境の問題から、本来の意味での人と自然の良好な関係を目指すための自然環境の保全と管理が、今日的な課題となっている。これらの要望を満たすための研究・調査はまだ始まったばかりであり、今後、広範囲で時間をかけた検討が求められている。

私たちが、生活する山形県庄内地方に目を移し、現状を見れば、日本でも極めて良好な自然環境のもとで生活していることに気づく。特に、山形県には、日本有数の河川、最上川があるにもかかわらず、パルプ工場や大気汚染の主な原因とされる大規模な工場がほとんど存在していない。このことから、一見良好な自然環境のもとに生活していると考えがちであるが、現実にはどのような環境になっているのかは、必ずしも明確でない。環境問題は先に述べたように、グローバルな問題として扱われており、一地域のみが良好な自然環境で生活できる状況にないことを認識する必要性に迫られている。

特に、大気汚染物質は長距離輸送されることが知られており¹⁷⁾、この地域も例外とはいえない。冬期の黄砂の飛来は庄内平野でも観察されるところであるが、中国大陸より日本海を越えて飛来する大気汚染物質の影響を受けているとされている¹⁸⁾。これらは、酸性雨^{19) 20) 21)}や酸性雪、エアロゾルなどの不溶性物質として北海道、東北などの日本海側は飛来していることが既に確認されている^{22) 23) 24) 25) 26) 27) 28)}。

降雨や降雪、不溶性飛来物質などに含まれる大気汚染物質は、雨水や融雪水、樹幹流などとなり、森林内を通過して溪流や河川に入り込むものと考えられている。これらの流入の仕方は、森林や気候などにより大きく異なり、例えば、高緯度寒冷地域^{29) 30)}と中緯度寒冷積雪地帯³¹⁾では融雪水の酸性度が大きく異なる。高緯度では溪流水の水質を変化させ³²⁾、生物層に大きな影響をおよぼすが^{33) 34)}、中緯度では融雪が積雪期全体を通して行われるため³⁵⁾、融雪期の影響は大きくない³¹⁾とされている。このように汚染物質の影響の現れ方は実に複雑である。

ところで、一般に森林から流出する溪流水や湧水は清泉であるとされ³⁶⁾、森林流域は雨水から溪流水に至る水質変換の場と見ることができるとされている。つまり、森林は雨水を浄化し、溪流や河川の水質を決定するための重要な役割をはたしていることになる^{37) 38)}。従って、森林から流出する水の水質と水量は下流域の河川や海洋の生態系に大きな影響を及ぼすことになる。具体的には、

降雨や降雪、不溶性の降下物は森林植物などにより捕捉され、樹木の樹冠や樹幹をつたわり、森林土壌の有機物層と鉱物層を通過することにより、吸着・置換・供給を受け、水質を変化させ、湧水や溪流水となり、河川に流入する。このような過程を経ることから、酸性雨や酸性雪として森林にもたらされた大気汚染物質の影響がダイレクトには現れないのが一般的である。森林の持つこのような緩和作用は、森林内の樹種や土壌、地質など、様々な要因と関係し、個々の森林によって違った作用を持つものと考えられる。このため、様々な森林について、その能力の検討が行われている。

いずれにしても、水質の浄化や水質の形成については、森林が深い関わりをもっていることは明らかで、河川や溪流の森林状況を把握しておくこともまた重要になる。

本研究で対象とした牛渡川は、先に述べたように、水量が一定し、水質が良好な小河川と考えられている。この河川の水質が環境汚染のグローバル化の影響をどのように受けているのか、また、海や森林との関連性はあるのか、そして、豊富に湧き出でる湧水との関係はどうなのかなどの疑問を解決するために、この川に幾つかの観測点を設け、約2年にわたり水質の調査を実施し、牛渡川の水質の現状を明らかにすることを目的として本研究を行った。

II. 調査地及び分析方法

1. 調査地の概況

牛渡川は山形県遊佐町の鳥海山南西側に位置し、下流で滝淵川と合流する月光川水系の一支流である（図1）。国土地理院2万5千分の1地図から、源流から合流地点までの縦断面図（図2）を作成すると、牛渡川は標高約700mを源流とし、約10kmの小規模な河川であった。

現地調査は1997年5月3日に実施した。600m以上はブナを中心とする広葉樹林、600m～400m付近はコナラ・ミズナラを中心とする広葉樹二次林、400m～50m付近ではスギ人工林、50m以下は水田地帯となっており、比較的はっきり植生が区別されていた。また、この河川の特徴の一つである湧水は河口から1km付近までは豊富に見られる。しかし、標高140m、河口から3km付近から全く見られなくなる。

以上のことを考慮して、最終的に採水地点を決定した（図1・2）。上流の広葉樹林に2カ所（A：700m、B：510m）、中流のスギ人工林に4カ所（C：340m、D：260

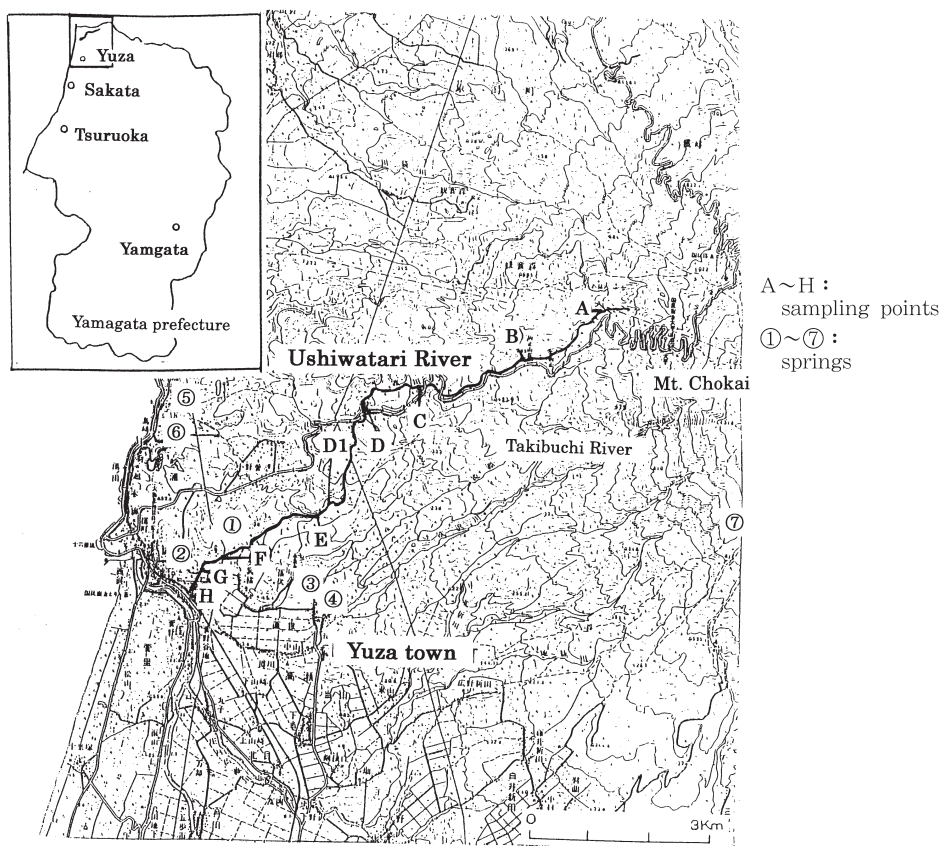


Fig. 1 Ushiwatari river and sampling points.

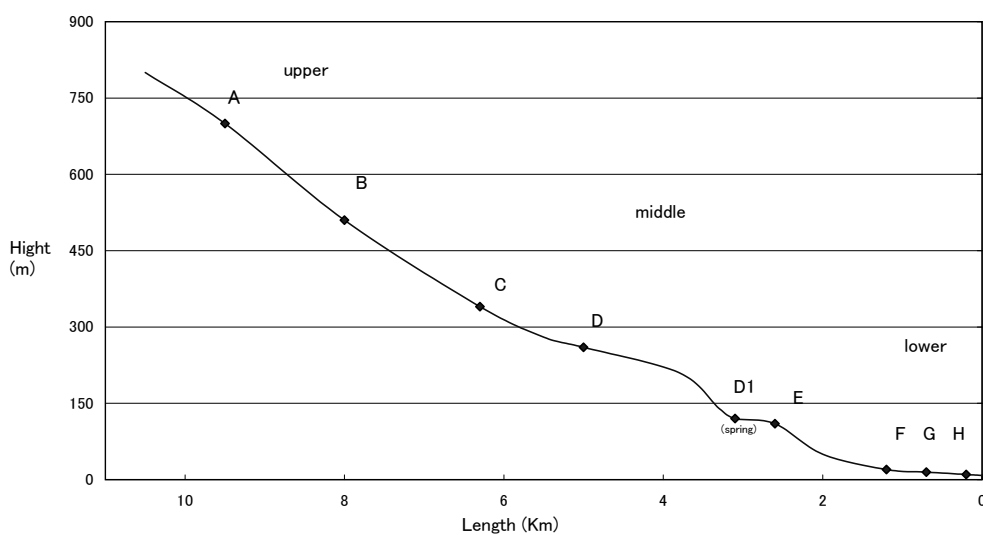


Fig. 2 The longitudinal section of Ushiwatari river

m, D1 : 120m, E : 110m), 下流の水田地帯に3カ所 (F : 15m, G : 10m, H : 10m) の計9カ所の採水地点を設けた。なお, D1は牛渡川で観察された最も上流の湧水地点であった。

2. 採水期間

採水は1997年5月3日から1999年2月27日までの22ヶ月間, 月2回以上, 合計57回実施した。ただし, 上流のA・B採水地点では夏の渇水期と冬の積雪期に, 中流域のC・D採取地点では積雪期に採水できない日があった。

3. 分析方法

3. 1 pHの測定

pHの測定はガラス電極法で行った。pHメーターは東亜電波工業株式会社HM-14Pを用いた。採水の測定は各採水地点で行った。

3. 2 電気伝導度 (EC) の測定

電気伝導度は電気伝導時計（東亜電波工業株式会社CM-14P）を用いて行った。採水の測定は各採水地点で行った。

3. 3 水温の測定

水温の測定は, 東亜電波工業株式会社HM-14Pを用いて, 採水地点で行った。

3. 4 窒素の定量

ハック社の分光光度計 (DR2000型) と呈色試薬 (ハック社Cat. No.14034, 14119, 14065, 23765, 23766) を用いて定量した。

3. 4. 1 全窒素 (TN)

分解ビンに試料50mlを取り, 分解液 (水酸化ナトリウム・ペルオキソ二硫酸カリウム溶液) 10mlを加え, オートクレイブで, 120°C, 30分間加熱後取り出し, 室温まで下げ, 1規定硫酸8mlを加え, pH 2-3に調整した。ホールピペットで25mlを測定用セルに取り, 試薬No. 14034を加え, 1分間攪拌後, 5分放置し, 吸光度を測定した。また, 0.4mg/l以下の低濃度の試料については, ホールピペットで30ml取り, 試薬No.14119を加え, 3分間攪拌後, 2分間放置し, 25mlを測定用セルに取り, さらに試薬No.14065を加え, 1分間攪拌後, 9分放置し, 吸光度を測定した。

3. 4. 2 硝酸態窒素 (NO_3^- -N)

ホールピペットで25mlを測定用セルに取り, 試薬No. 14034を加え, 1分間攪拌後, 5分放置し, 吸光度を測定した。また, 0.4mg/l以下の低濃度の試料については, ホールピペットで30ml取り, 試薬No.14119を加え, 3

分間攪拌後, 2分間放置し, 25mlを測定用セルに取り, さらに試薬No.14065を加え, 1分間攪拌後, 9分放置し, 吸光度を測定した。

3. 4. 3 アンモニア態窒素 (NH_4^+ -N)

ホールピペットで25mlを測定用セルに取り, 試薬No. 23765とNo.23766を加え, 数回振った後, ネスラー試薬を1ml加え, 一分放置し, 吸光度を測定した。

3. 5 全磷 (TP) の定量

分解ビンに試料50mlを取り, 分解液 (ペルオキソ二硫酸カリウム) 10mlを加え, オートクレイブで, 120°C, 30分間加熱後取り出し, 室温まで下げる。ホールピペットで分解液25mlを測定用セルに取り, ハック社呈色試薬No.2125を加え, 30秒間攪拌後, 1分30秒間放置し, ハック社の分光光度計 (DR2000型) で吸光度を測定した。

3. 6 陽イオン及び陰イオンの定量

イオンクロマトグラフィー法で行った。ポンプは日本分光880-PU型, カラムオープンは東亜電波ICA-3051型, 電気伝導度検出器は東亜電波ICA-3030型, オートサンプラーは日立AS2000型をそれぞれ用い, 流速1.0 ml/min.で測定した。

3. 6. 1 一価の陽イオン (Na^+ , K^+)

一価の陽イオンは, 東亜電波製陽イオンカラムTOA PCI-302Sを用い, カラム温度45°C, 溶離液4 mM硝酸で, 試料10 μ lを注入し, 分析した。

3. 6. 2 二価の陽イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+})

二価の陽イオンは, 東亜電波製陽イオンカラムTOA PCI-302Sを用い, カラム温度45°C, 溶離液4 mM酒石酸・2 mMエチレンジアミンで, 試料10 μ lを注入し, 分析した。

3. 6. 3 陰イオン (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})

陰イオンは, 東亜電波製陽イオンカラムTOA PCI-201Sを用い, カラム温度45°C, 溶離液2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパニオール・マンニトール・ホウ酸で, 試料20 μ lを注入し, 分析した。

3. 7 生物化学的酸素消費量 (BOD) の測定

生物化学的酸素消費量 (BOD) は定法³⁹⁾に従って測定した。なお, 溶存酸素 (DO) の測定はウインクラー・アジ化ナトリウム変法⁴⁰⁾を用いて行った。

3. 8 化学的酸素消費量 (COD) の測定

ハック社製CODリアクター (熱分解装置) とCOD分解試薬 (試薬No.21258) にて試料を処理し, ハック社製分光光度計 (DR2000型) で吸光度を測定し, 求めた。

Ⅲ. 結果と考察

1. pH

牛渡川のpHの季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図3である。これによれば、pH5.0以下の値を示す

ものもあるが、ほぼpH 6.0~7.0付近の値を取り、中性から弱酸性を示した。また、季節的に見ると1998年6月・7月にやや低い値を示し、梅雨期の降雨の影響が考えられた。

次に、各採水地点の変動を見ると（図4）、各地点で

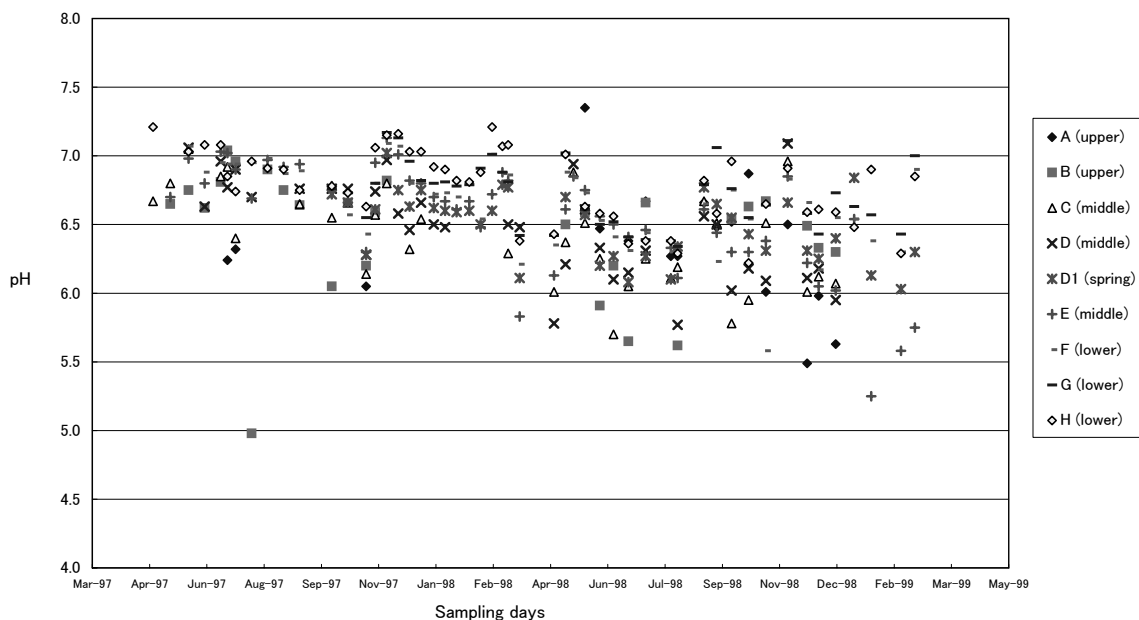


Fig. 3 The seasonable change of pH value at each sampling points in Ushiwatari river.

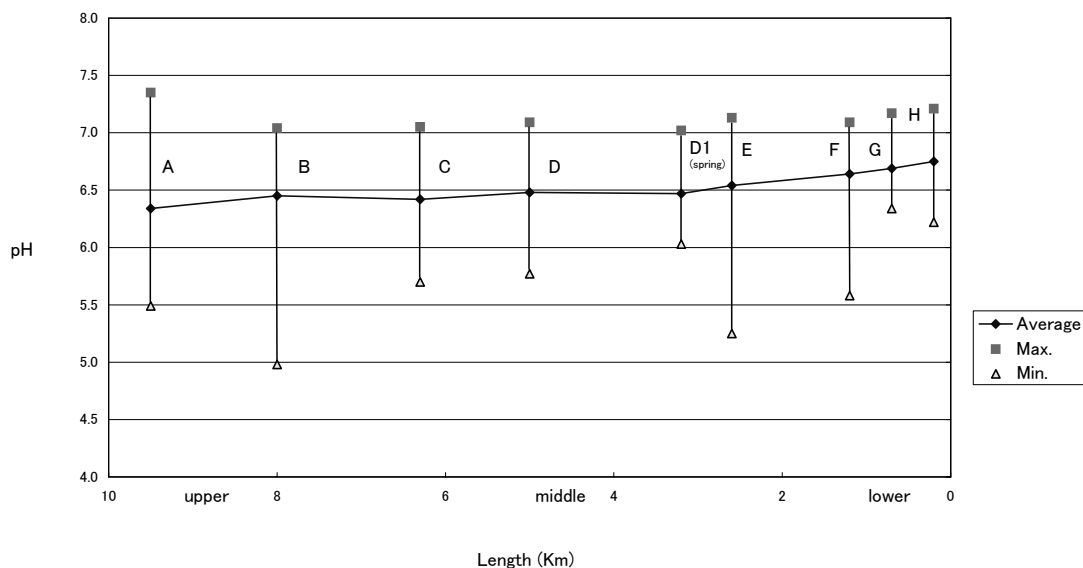


Fig. 4 The pH value average at each sampling points in Ushiwatari river for two years

の平均値は上流のA地点（6.34）から下流のH地点（6.75）まで徐々に上昇した。しかし、その差は0.41と大きな変動は見られず、降雨の影響を受けやすいと考えられる上流においても安定していた。

牛渡川周辺河川のpH調査例を調べると、月光川水系では、月光川下流（菅里橋）で6.6～7.0（1990～99年の年間平均値¹¹⁾、洗沢川下流（吹浦橋）で6.6～7.0（1990～99年の年間平均値¹¹⁾であった。また、日向川水系では1956年に詳しい調査が行われている¹⁰⁾。それによると、日向川上流の支流で、鳥海山に源流を持つ女郎沢川、小黒瀬川、大八重川、白沢川、鹿俣川は6.8～6.9の値を示すが、鳥海山に源流を持たない荒瀬川流域の支流はほぼ全域で7.1の値を示し、流域により違いが見られるとしている。今回の調査では、同じ鳥海山に源流を持つ牛渡川は、上流（6.40）・中流（6.48）・下流（6.69）と全流域に渡り、やや低い値を取った。このことは、測定方法が異なること、本河川の過去のデータがなく直接比較できないことなどから一概には言えないが、41年前の1956年に比べ、酸性化が進んでいると考えられた。

2. 電気伝導度（EC）

牛渡川のECの季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図5である。これによれば、極端に高い値や低い値を示すことがなく、採水地点での変動もほとんど見られ

ない。その値はほぼ4～14mS/mを示した。また、季節的な変動もほとんど見られなかった。一般に日本海側の地域では、降水のECの値に季節変動があり、春から秋にかけては1.0～3.0mS/mで推移するが、11月から翌年の3月までは2～3倍の値を取るとされている¹⁹⁾。しかし、本河川においては降水で見られるような明らかな季節変動は認められなかった。

次に、各採水地点ごとの変動を見ると（図6）、各地点での平均値は上流のA・B地点、中流のD地点までは4～5 mS/m低い値で推移し、湧水が見られるD1地点から急激に増加（10 mS/m以上）し、2～3倍の値となった。各地点の値も幾つかの例外を除いてほぼ一定の値を示し、安定していた。

一般に、電気伝導度は溶存イオン量がまずと増大し、溶存物質量が少なければ、その量に比例して変化すると考えられている。このため、水質をあらわす一つの指標になっている。河川の電気伝導度はおおそ2～20mS/mの値を示し^{38) 42)}、流域ごとに相違のあり、森林帯などにより異なっている。牛渡川は短い河川であるにもかかわらず、上流（4.03）と下流（12.33）で明らかな相違がみられた。このようなことを予想し、予め牛渡川流域の林分を調査し、広葉樹林内（A・B）、スギ人工林内（C・D・D1・E）、水田地帯（F・G・H）の採水地点をもうけ、その違いを把握することを試みた。しかし、林分に

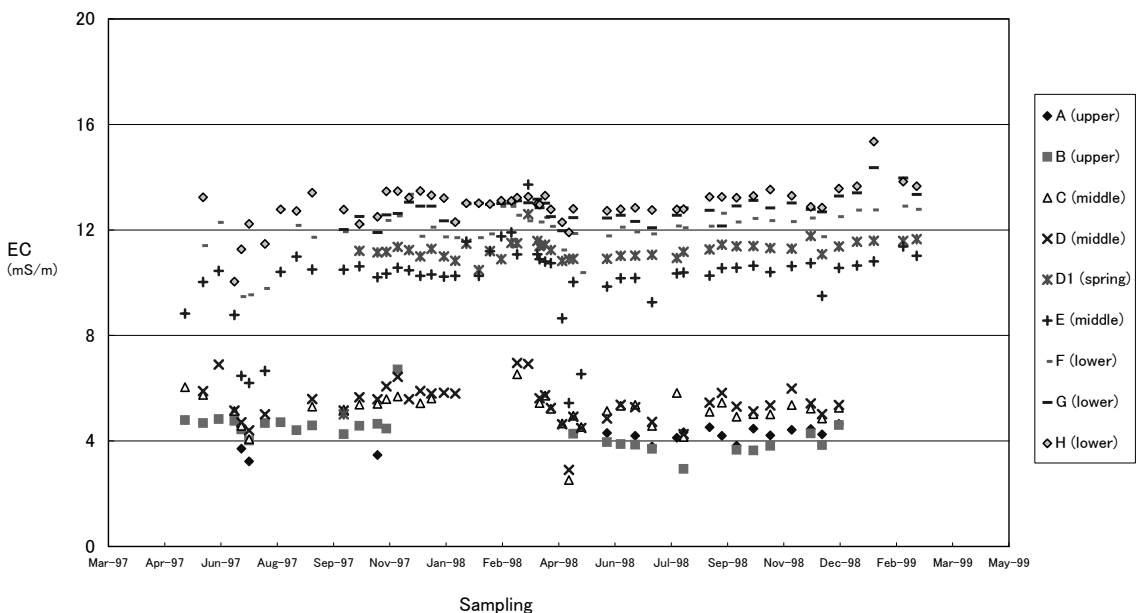


Fig. 5 The seasonable change of EC value at each sampling points in Ushiwatari river.

よる相違は見られず、むしろ湧水（D1）による明確な相違が認められた。

3. 窒 素

3. 1 全窒素（TN）

牛渡川のTNの季節的な推移を採水地点ごとに示した

のが図7である。これによれば、上流のAとB地点で2、3の試料で極端に高い値を示したり、下流のH地点で極端に低い値を示したりするなど、やや変動が認められる。しかし、全体的に見ると、上流・中流で0.2~0.4mg/lの値を示し、下流で0.7~1.3 mg/lの値を示した。また、明瞭な季節変動は認められなかった。

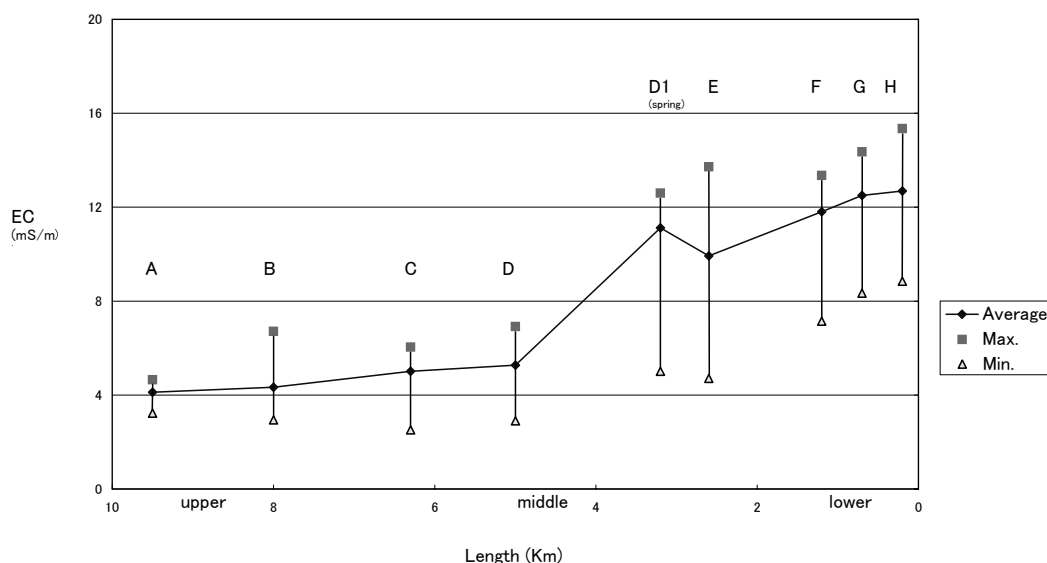


Fig. 6 The EC value average at each sampling points in Ushiwatari river for two years

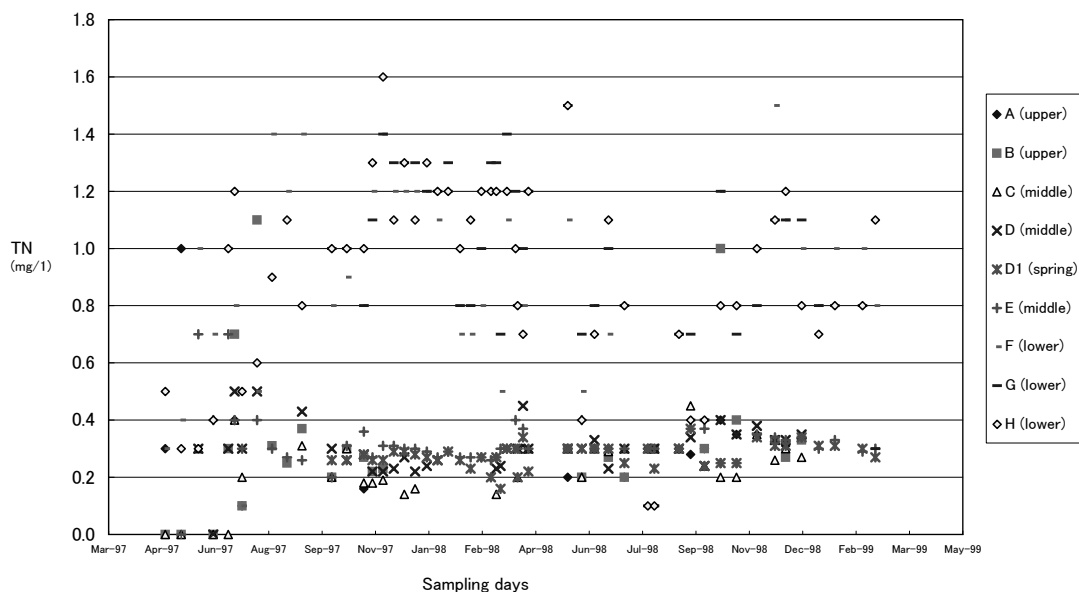


Fig. 7 The seasonable change of TN concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

次に、各採水地点ごとの変動を見ると（図8）、それぞれの平均値は上流のA（0.32）・B（0.32）地点から中流C（0.24）・D（0.30）・D1（0.27）・E（0.32）地点まではほぼ等しい値を示した。しかし、下流のF（0.88）・G（0.95）・H（0.90）地点で急激に上昇した。

牛渡川周辺河川のTN調査例を調べると、月光川下流（菅里橋）で0.6～0.9 mg/l（1990～99年の年間平均値）^{41）}、0.62～1.1mg/l（1993年）^{41）}、0.20～1.4mg/l（1994年）^{5）}であり、下流域でのTNの値はほぼ一致していた。

全窒素は $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ と有機炭素の総

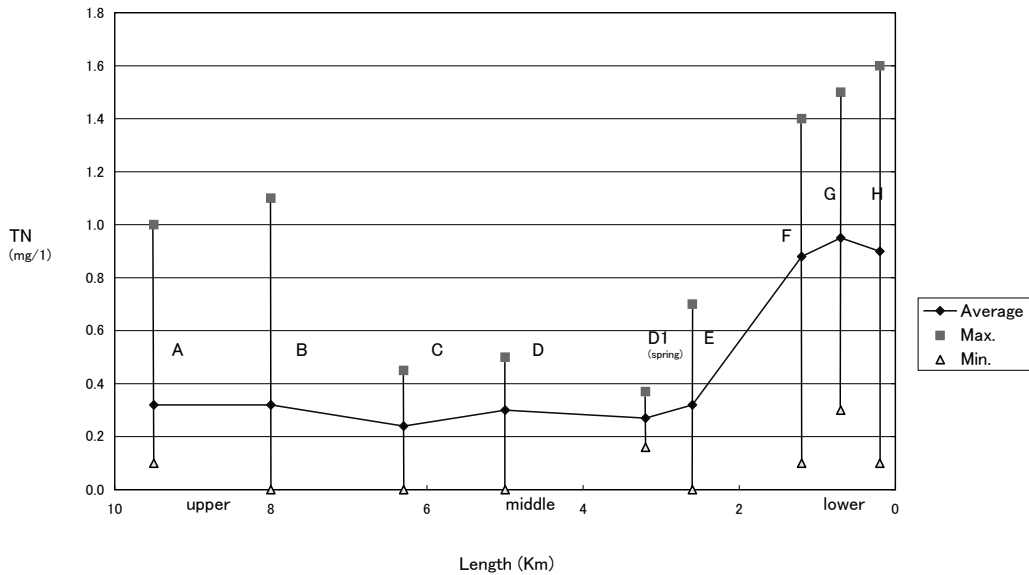


Fig. 8 The average of TN concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years

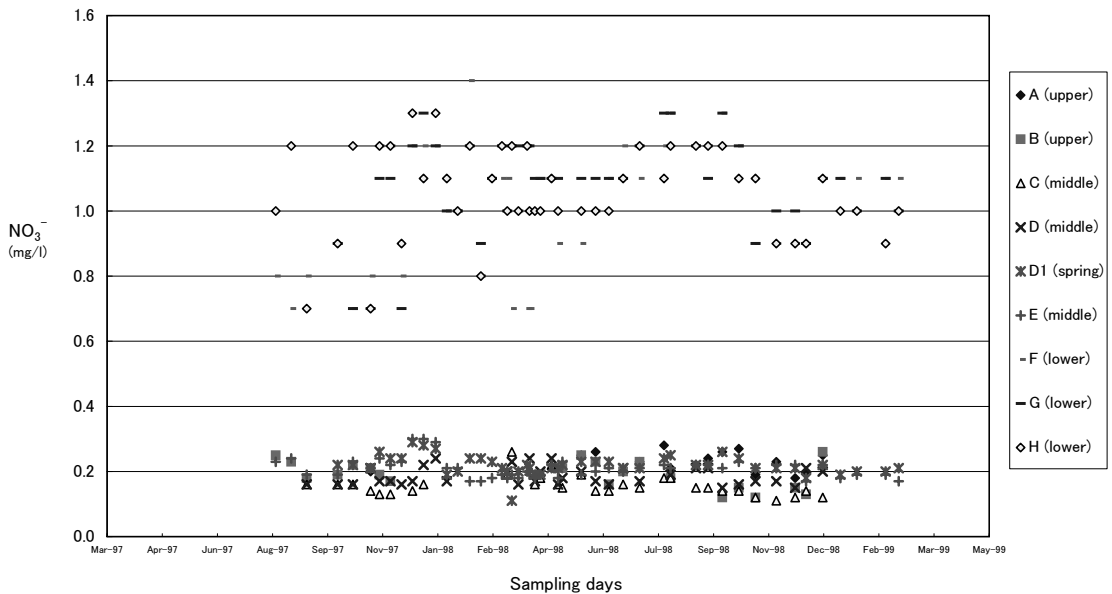


Fig. 9 The seasonable change of NO_3^- concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

量を表している。このため、この値が大きくなると大気汚染や河川の富栄養の指標となる。上流と中流ではほとんど差がなく、湧水（D1）が出始める地点でも変化せず、下流のF地点から変化した。このことはTNの増加は水田や畑地、生活排水などの影響を受けているものと考えられた。

3. 2 硝酸態窒素 (NO_3^- -N)

牛渡川の NO_3^- -Nの季節的な推移を採水地点ごとに図9に示す。 NO_3^- -Nの測定は1997年8月より開始した。これによれば、TNで見られたような地点ごとの極端な変動は見られず、上流・中流で0.1~0.3mg/lの値を示し、下流で0.7~1.4mg/lの値を示した。TNと比較するとその値はほぼ重なっており、TNのほとんどが NO_3^- -Nであると考えられた。また、明瞭な季節変動は認められなかった。

次に、各採水地点の変動を見ると（図10）、それぞれの平均値は上流のA（0.23）・B（0.19）地点から中流C（0.16）・D（0.19）・D1（0.22）・E（0.21）地点まではほぼ等しい値を示し、下流のF（1.04）・G（1.10）・H（1.08）地点で急激に上昇した。このように、TNと同じように下流から高い値を示した。

このことは、清浄な川とされる牛渡川にあっても水田や畑地、生活排水などの影響を受けているものと考えられた。

3. 3 アンモニア態窒素 (NH_4^+ -N)

NH_4^+ -Nは NO_3^- -Nと並び、水質汚染を示す有力な指標の一つであり、特に、下水、し尿、工場排水などに由来して発生するものである。1997年8月から1998年3月まで全流域で19回測定したが、下流のH地点で一度だけ0.04mg/lの値を示したが、それ以外は全く検出（0.00mg/l以下）されなかった。このため、これ以降の測定を中止した。

4. 全 磷 (TP)

牛渡川のTPの季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図11である。これによれば、上流・中流・下流を問わず、やや採水地点ごとに変動が見られる。しかし、全体的に見ると、上流と中流のD地点までは0.00~0.05mg/lの値を示し、下流で0.10~0.25mg/lの値を示した。また、季節変動を見ると、下流で1998年3月から4月の融雪期にかけて高い値を示した。

次に、各採水地点の変動を見ると（図12）、それぞれの平均値は上流のA（0.02）・B（0.02）地点から中流C（0.03）・D（0.02）地点まではほぼ等しい値を示した。しかし、中流D1（0.13）・E（0.11）と下流F（0.13）・G（0.16）・H（0.16）では約6~8倍の値を示した。特に、湧水が見られるD1地点で急激に上昇し、その下流域のG・H地点でもさらにその値を増加させていた。

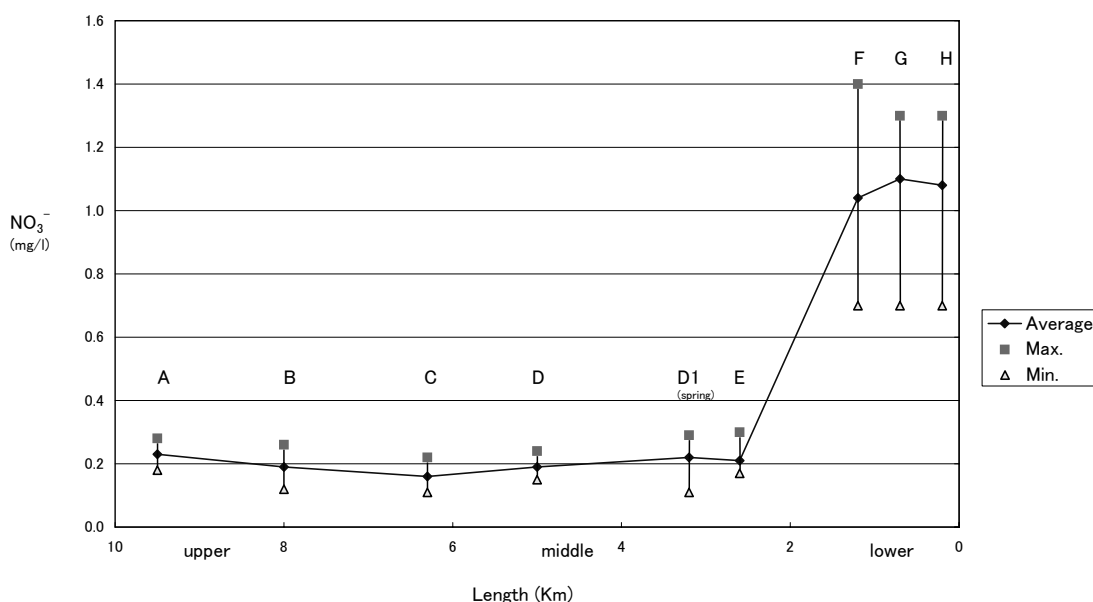


Fig. 10 The average of NO_3^- concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

牛渡川周辺の河川のTP調査例を調べると、月光川下流（菅里橋）で0.059 mg/l (1993年)⁴⁾、0.053 mg/l (1994年)⁵⁾である。また、日向川下流（宮内）の1954年から1955年のリンの調査⁴³⁾では0.012 mg/lで、全国平均が0.007、最上川（松山町）で0.002、赤川（鶴岡市）で0.002

となっており、これらと比べて、鳥海山に源流を持つ日向川は高い値を取っていることがわかる。

一般にリンは窒素とともに富栄養化の原因物質の一つとされており、河川や湖沼さらには海水などを対象として測定されている。今回の調査では中流から下流にかけ

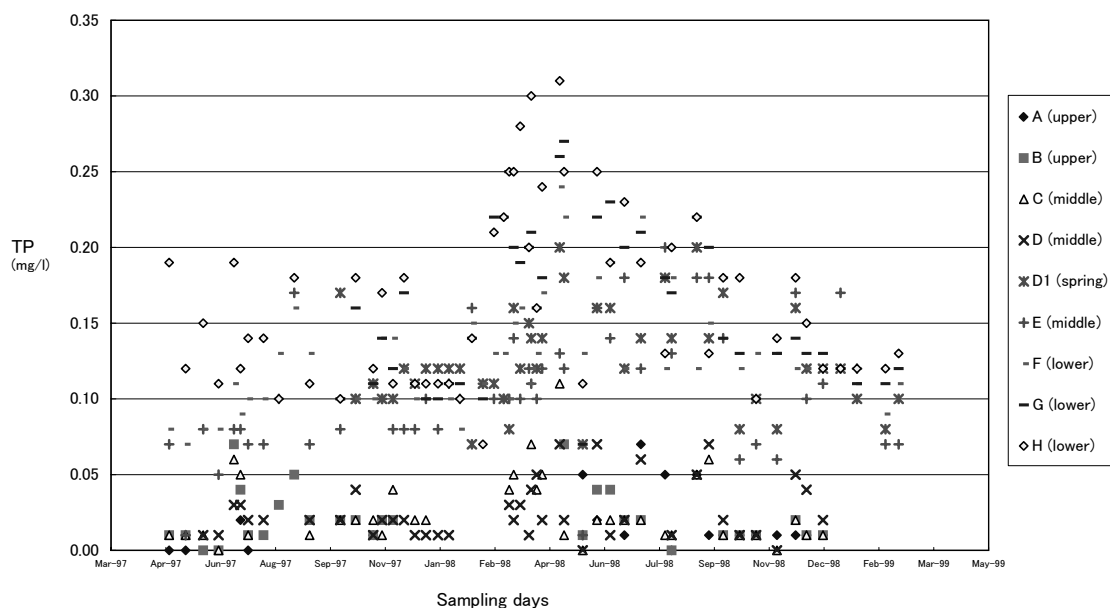


Fig. 11 The seasonable change of TP concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

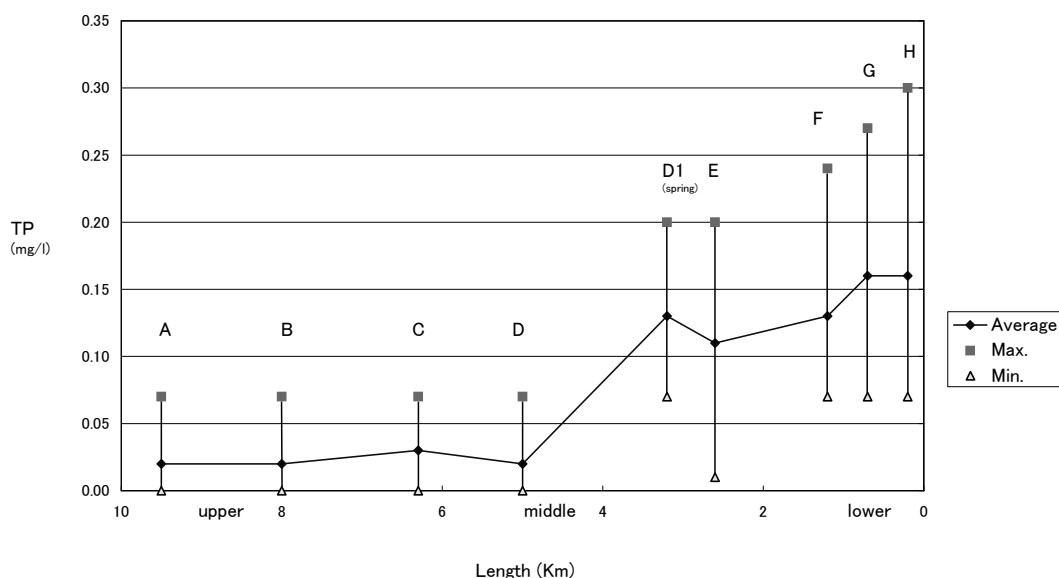


Fig. 12 The average of TP concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

て上流の6～8倍の極めて高い値が測定された。この原因としては、下流でのリンの0.02程度の上昇は農業用の肥料や生活排水の影響として説明できるが、D1地点からの急激な上昇は水質の汚染としては説明ができない。湧水が見られるD1地点から急激な上昇を示したこと、牛渡川周辺の河川もリンが高い傾向を示すことなど、鳥海山系河川の特徴の一つとも考えられる。

今回のTPの測定は、測定精度が中程度であったため、今後さらに精度のよい測定を行い原因を明らかにする必要がある。なお、牛渡川下流域には藻類の一種「バйкаモ」が大量に繁茂しているのが観察され、また、鳥海山沿岸では岩ガキが豊富に生息していることなどを考えたとき、鳥海山系から流れ出す豊富なリンの影響によるものとも考えられる。今後の詳しい調査が待たれるところである。

5. 陽イオン

5. 1 Na^+

牛渡川の Na^+ の季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図13である。これによれば、2・3の試料で極端に高い値を示すものや低い値を示すものも見られるが、上流と中流のD地点までは2.5～5.0 mg/lの値を示し、下流で7.0～10.0 mg/lの値を示した。また、季節変動はほとんど見られなかった。

次に、各採水地点の変動を見ると（図14）、それぞれ

の平均値は上流のA (3.36)・B (3.50) 地点から中流のC (4.43)・D (4.69) 地点まで徐々に値を増加させ、一時、中流のD1 (7.89) で比較的高い値をとるが、再びE (7.45) 地点から下流のF (8.57)・G (8.87)・H (9.29) まで徐々に増加する。このように、窒素やリンで見られた中流や下流域での急激な値の上昇は見られなかった。

牛渡川周辺河川の Na^+ の調査例は少なく、日向川下流（宮内）の1954年から1955年の調査⁴³⁾では8.3 mg/lで、全国平均が6.7 mg/l、最上川（松山町）で8.3 mg/l、赤川（鶴岡市）で6.1 mg/lとなっており、これらと比べ下流のH地点では9.29 mg/lとやや高い値を示している。

一般に Na^+ は海水に多量に含まれることから、その濃度は海水の影響を受けやすいとされている。牛渡川の流域ごとの濃度変化を見ると、中流の湧水が見られるD1地点での上昇は1.5～2倍程度と大きいものではなく、むしろ上流から下流にかけて徐々に増加していた。このことは、標高が高く、内陸にある採水地点が低い傾向を示すことになり、海塩成分の影響を受けているものと考えられた。

5. 2 K^+

牛渡川の K^+ の季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図15である。これによれば、2・3の試料で極端に高い値を示すものが見られるが、ほぼ5 mg/l以下の値を示した。上流と中流のD地点までは1 mg/l以下の値を示し、中流のD1から下流で2～4 mg/lの値を示した、ま

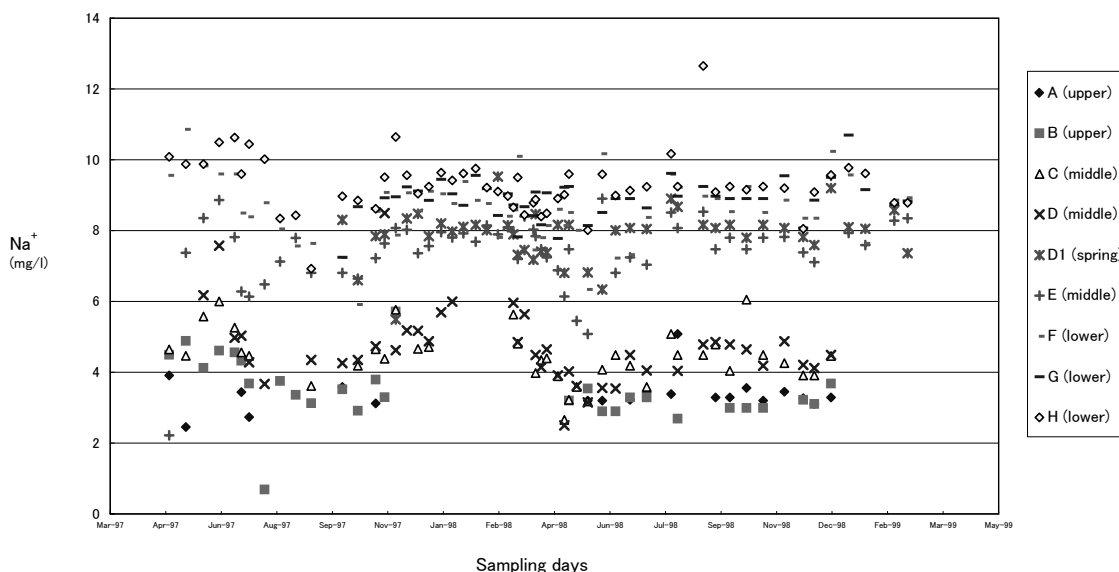


Fig. 13 The seasonable change of Na^+ concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

た，明らかな季節変動は見られなかった。

次に，各採水地点ごとの変動を見ると（図16），それぞれの平均値は上流のA（0.36）・B（0.46）地点から中流C（0.64）・D（0.59）地点まではやや増加傾向にあるものの，ほぼ等しい値を示した。しかし，中流のD1（2.81）・E（2.50）と下流のF（3.10）・G（3.47）・H（3.40）では約

5～7 倍の値を示した。特に，湧水が見られるD1地点で急激に上昇していた。

牛渡川周辺の河川の K^+ の調査例は Na^+ 同様少なく，日向川下流（宮内）の1954年から1955年の調査⁴³⁾では1.04mg/lで，全国平均が1.19mg/l，最上川（松山町）で1.30mg/l，赤川（鶴岡市）で0.74mg/lとなっており，こ

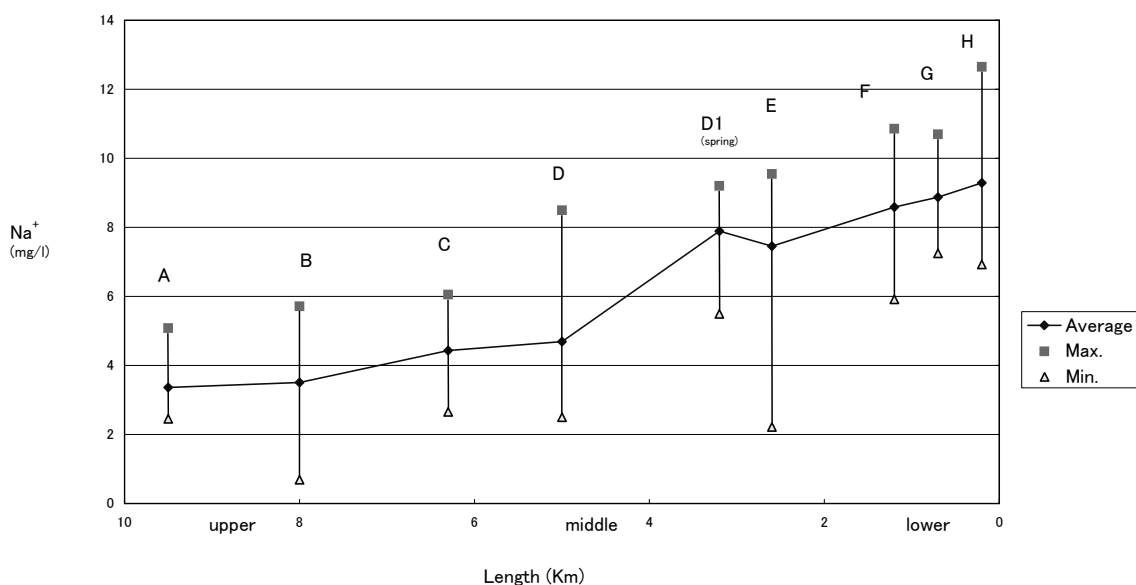


Fig. 14 The average of Na^+ concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

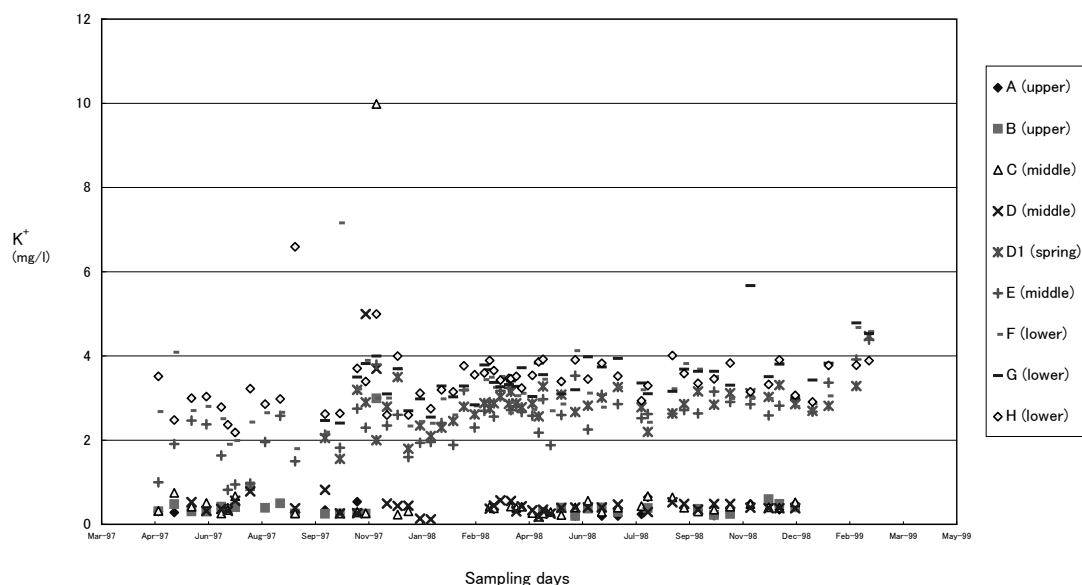


Fig. 15 The seasonable change of K^+ concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

れらと比べて、上流では低い値をしめすが、下流では2～2.5倍の高い値を示した。

一般に K^+ は海水の影響を受けず、土壌や植物体から供給されていると考えられている。牛渡川の流域ごとの濃度変化を見ると、中流の湧水が見られるD1地点での

急激に上昇していることから、湧水による影響を強く受けているものと考えられた。

5. 3 Ca^{2+}

牛渡川の Ca^{2+} の季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図17である。これによれば、極端に高い値を示す

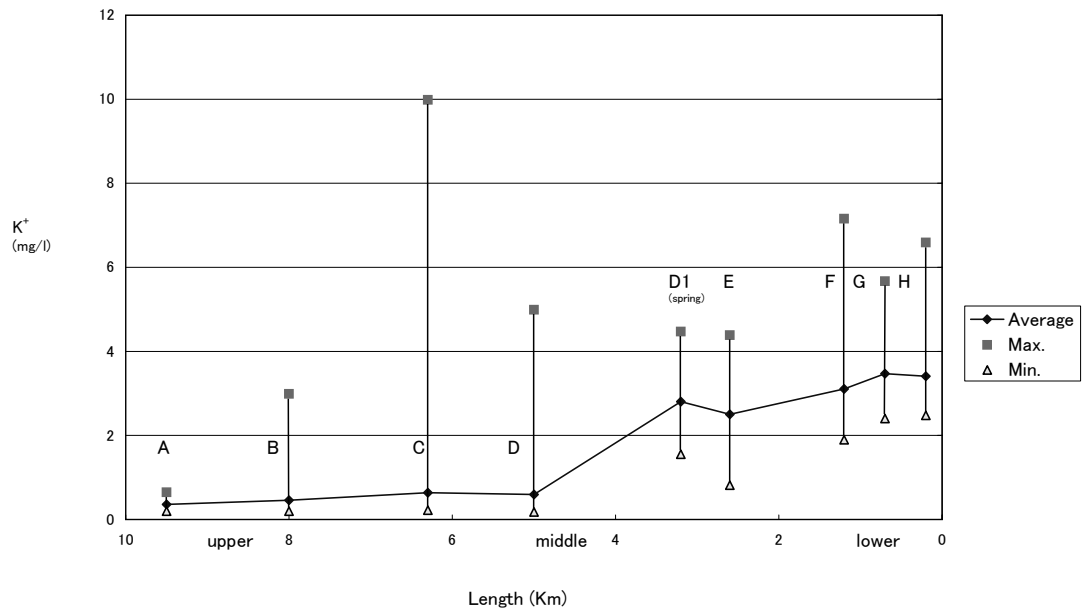


Fig. 16 The average of K^+ concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

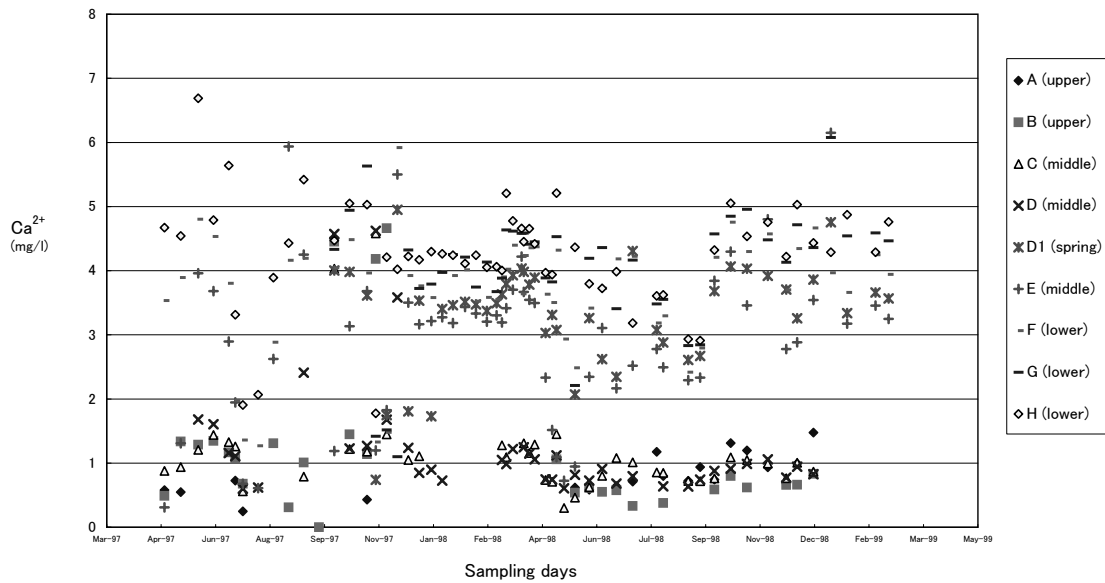


Fig. 17 The seasonable change of Ca^{2+} concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

ものが見られず、ほぼ 6 mg/l 以下の値を示した。上流と中流のD地点までは、2・3の試料に極端に高い値を示すものも見られるが、おおよそ 2 mg/l 以下の値を示し、中流のD1から下流で 3～5 mg/l の値を示した。また、1998年4月から9月までの間は全体的に低い値を示したが、明らかな季節変動は見られなかった。

次に、各採水地点の変動を見ると（図18）、それぞれの平均値は上流のA（0.80）・B（1.22）地点から中流C（1.18）・D（1.24）地点までほぼ等しい値を示し、中流のD1（3.35）・E（2.94）と下流のF（3.70）・G（4.02）・H（4.24）では約3～5倍の値を示した。特に、湧水が見られるD1地点では2.5倍に上昇していた。

牛渡川周辺河川の Ca^{2+} の調査例を幾つか示す。日向川水系で1956年に詳しい調査が行われている¹⁰⁾。それによると、日向川上流の支流で、鳥海山に源流を持つ女郎沢川（3.24mg/l）、小黒瀬川（4.95mg/l）、大八重川（3.81 mg/l）、白沢川（5.62mg/l）、鹿俣川（4.52mg/l）で3～6 mg/lの値を示した。また、鳥海山に源流を持たない荒瀬川流域の支流はやや高い4.5～7 mg/lの値を示した。さらに、日向川下流（宮内）の1954年から1955年の調査⁴³⁾では6.8mg/lで、全国平均が8.8mg/l、最上川（松山町）で6.2mg/l、赤川（鶴岡市）で5.5mg/lとなっていた。今回調査した牛渡川は、上流でかなり低い値（0.8～1.2 mg/l）を示すとともに、下流でも4 mg/l程度で全体的に

低めの値を取っていた。

一般に Ca^{2+} や Mg^{2+} は硬度を表わすために用いられ、水質の重要な基準の一つになる。日本の水はほとんどが軟水で、欧米のような硬水はほとんど見られない。牛渡川は特に硬度の低い河川といえた。また、 Ca^{2+} は土壌や海水、黄砂などに多く含まれており、冬期の季節風で運び込まれ、その影響が予想されるが、特に融雪期に多くなる傾向は示さなかった。大きく値を変化させたのは、湧水であり、この成分もまた湧水による影響を受けているものと考えられた。

5. 4 Mg^{2+}

牛渡川の Mg^{2+} の季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図19である。これによれば、2・3の高い値を示すものが見られるが、ほぼ 3 mg/l 以下の値を示した。上流と中流のD地点までは、2・3の試料に極端に高い値を示すものも見られるが、おおよそ 1 mg/l 以下の値を示し、中流のD1から下流で1.5～3 mg/lの値を示した。また、明らかな季節変動は見られなかった。

次に、各採水地点の変動を見ると（図18）、それぞれの平均値は上流のA（0.51）・B（0.66）地点から中流C（0.75）・D（0.90）地点まで徐々に値を増加させ、中流のD1（1.87）で一旦2倍ほどになるが、E（1.54）で再び減少し、また、下流のF（2.08）・G（2.23）・H（2.27）で徐々に増加していた。中流の湧水が見られるD1地点では2

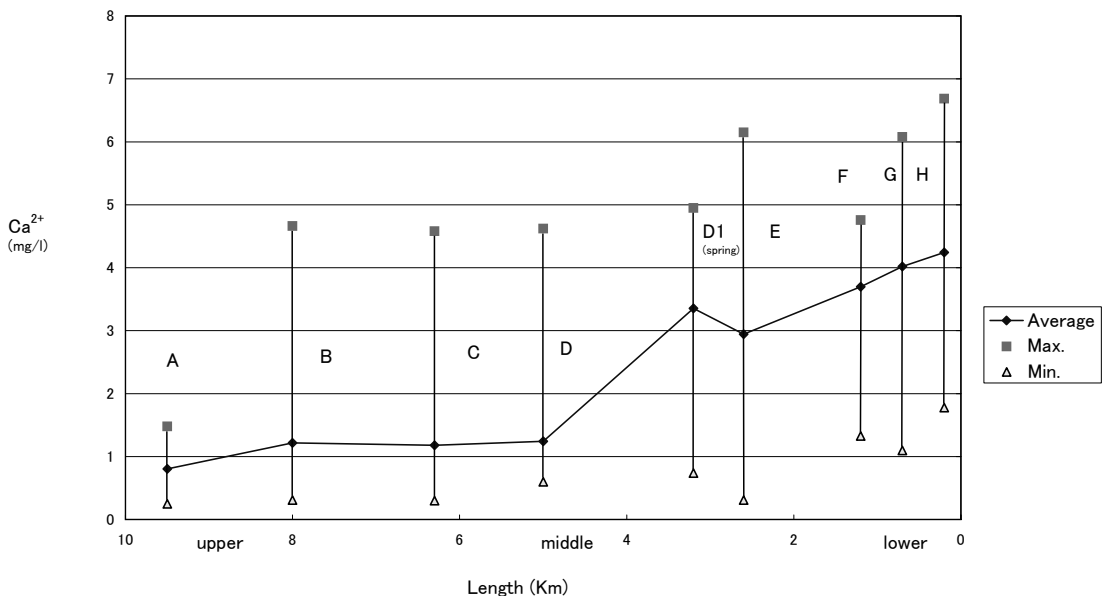


Fig. 18 The average of Ca^{2+} concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

倍に上昇するが、全体的に見ると上流から下流にかけて徐々に値を増加させているように見られた。

牛渡川周辺河川の Mg^{2+} の調査例を幾つか示す。 Ca^{2+} と同様に日向川水系で1956年に詳しい調査が行われている¹⁰⁾。それによると、日向川上流の支流で、鳥海山に源

流を持つ女郎沢川 (1.81mg/l), 小黒瀬川 (1.13mg/l), 大八重川 (0.96mg/l), 白沢川 (2.90mg/l), 鹿保川 (1.13 mg/l) で1 ~ 3 mg/l の値を示した。また、鳥海山に源流を持たない荒瀬川流域の支流はほぼ同じ1.2~2.3mg/l の値を示した。さらに、日向川下流(宮内)の1954年か

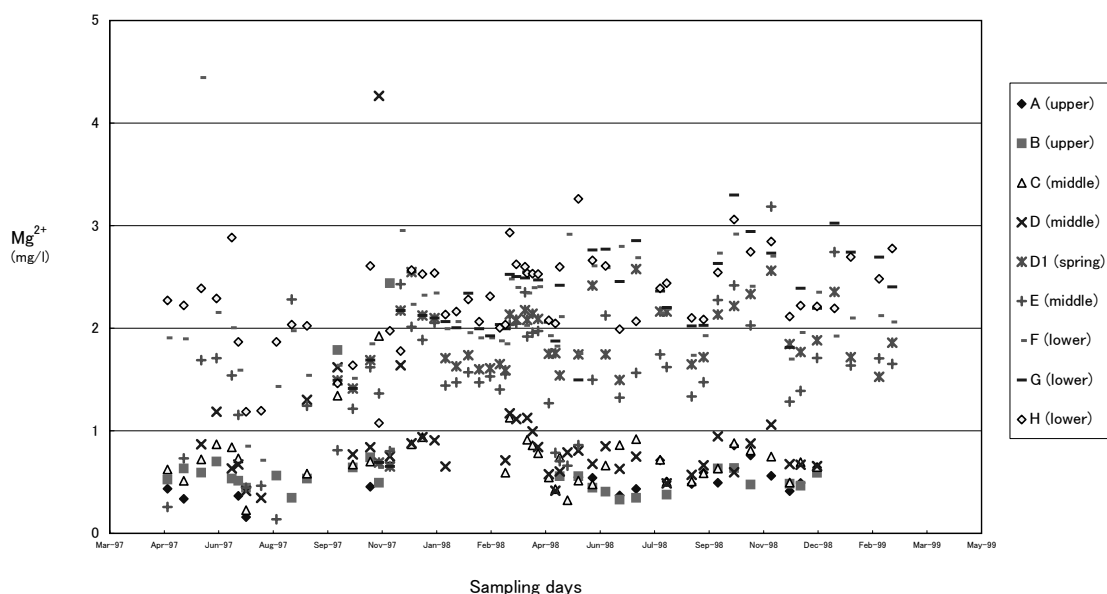


Fig. 19 The seasonable change of Mg^{2+} concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

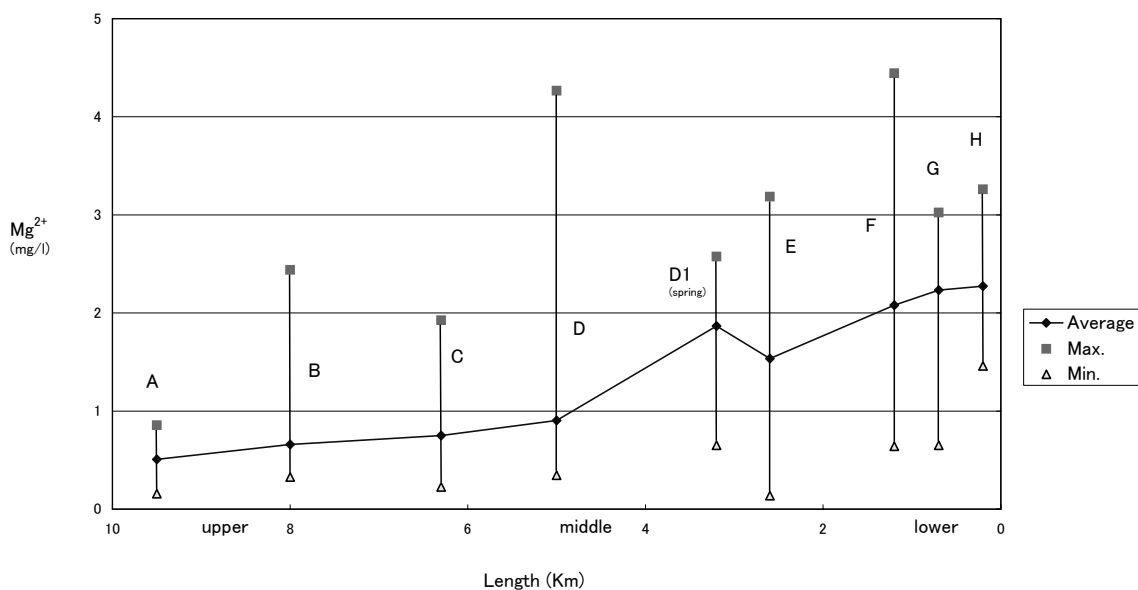


Fig. 20 The average of Mg^{2+} concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

ら1955年の調査⁴³⁾では2.5mg/lで、全国平均が1.9mg/l、最上川（松山町）で1.8mg/l、赤川（鶴岡市）で1.4mg/lとなっていた。今回調査した牛渡川は上述の値と比べて、上流で低い値（0.5～1 mg/l）を示すが、下流では2～2.3 mg/lでほぼ全国の平均値を示した。このように、牛渡川は Mg^{2+} も低い値を示し、硬度の低い河川であった。

一般に、 Mg^{2+} は Ca^{2+} より海水の影響を受けやすい成分とされている。牛渡川の Mg^{2+} 濃度は湧水による大きな影響を受けずに、標高の高い上流から低い下流まで徐々に濃度を变化させた。このことは、海塩成分の影響を受けていることを示唆した。

6. 陰イオン

6. 1 F^-

牛渡川の F^- の季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図21である。これによれば、極端に高い値を示すものもなく、ほぼ5 mg/l以下の値を示した。上流と中流のD地点までは2 mg/l以下の値を、中流のD1から下流では3～5 mg/lの値を示し、明らかに2群に分けられた。また、明らかな季節変動は見られなかった。

次に、各採水地点の変動を見ると（図22）、それぞれの平均値は上流のA（0.82）・B（0.72）地点から中流C（0.91）・D（0.79）地点まではほぼ一定の値を示した。しかし、中流のD1（4.10）・E（3.29）と下流のF（4.01）・G（4.18）・H（4.19）では4～6倍の値を示した。特に、湧

水が見られるD1地点で急激に上昇した。

F^- は大気汚染物質や河川汚染物質の項目には入らず、水道法による水質基準の項目の一つに位置付けられている。それによれば、「0.8 mg/l以下であること」とされている。また、この基準を越えるミネラルウォーターについては「七歳未満の乳幼児は、このミネラルウォーターの飲用を控えてください」の表示をするように指導されている。さらに、虫歯予防のため水道水にフッ素を添加することも検討されているなど、水質の重要な項目の一つとなっている。

しかし、牛渡川周辺河川の F^- の調査例は全く見られない。前述した加藤らの山形県内河川の地球化学的研究では Cl^- や SO_4^{2-} はよく調べられているが、 F^- は測定されていない。これは一般的な河川の水質項目や水質汚染の基準（人の健康の保護に関する環境基準（健康項目）、生活環境の保全に関する環境基準（生活環境項目））などに入っていないためと考えられる。しかし、生活水や飲料水への利用を考えたとき、水質を判断する重要な項目と考えられる。

6. 2 Cl^-

牛渡川の Cl^- の季節的な推移を採水地点ごとに示したのが図23である。これによれば、1個だけ30mg/lを越える高い値を示すものが見られるが、だいたい22mg/l以下の値を示した。上流と中流のD地点までは、1・2の試料で高い値を示すものも見られるが、おおよそ13mg/l

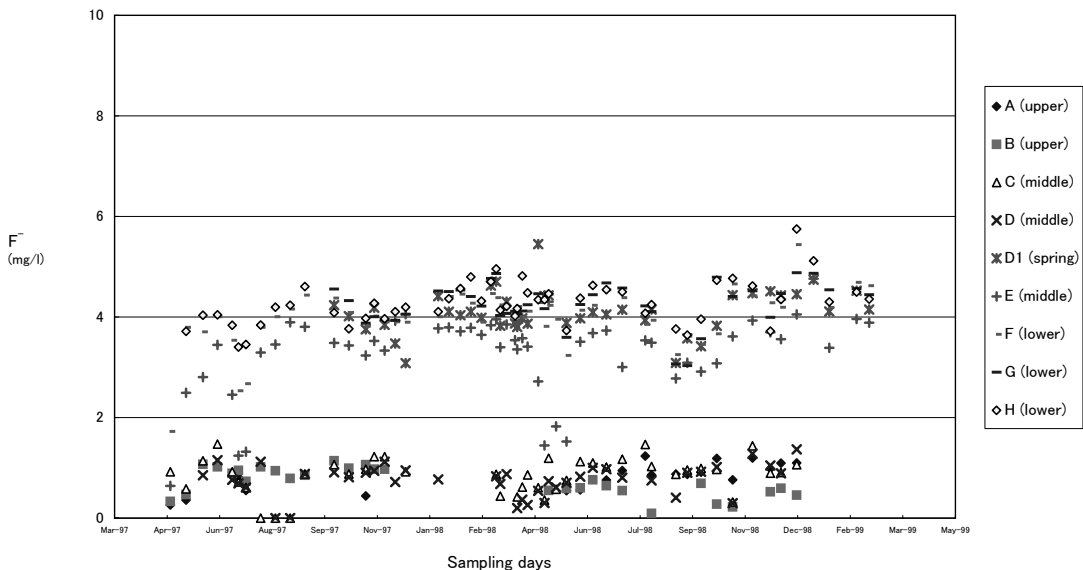


Fig. 21 The seasonable change of F^- concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

以下の値を示し、中流のD1から下流で14~22mg/lの値を示した。また、明らかな季節変動は見られないが、1997年12月から4月にかけて下流において値が均一化し、中流の値がやや上昇し、下流と中流の値の差が縮小したように見えた。

次に、各採水地点の変動を見ると（図24）、それぞれ

の平均値は上流のA (6.64)・B (7.87) 地点から中流C (9.74)・D (10.35) 地点まで徐々に値を増加させ、中流のD1 (16.23) で一旦1.5倍ほどになるが、E (16.17) でやや減少し、下流のF (18.11)・G (18.05)・H (19.06) で再び増加していた。全体的に見ると中流の湧水が見られるD1地点では一旦上昇するが、上流から下流にかけてな

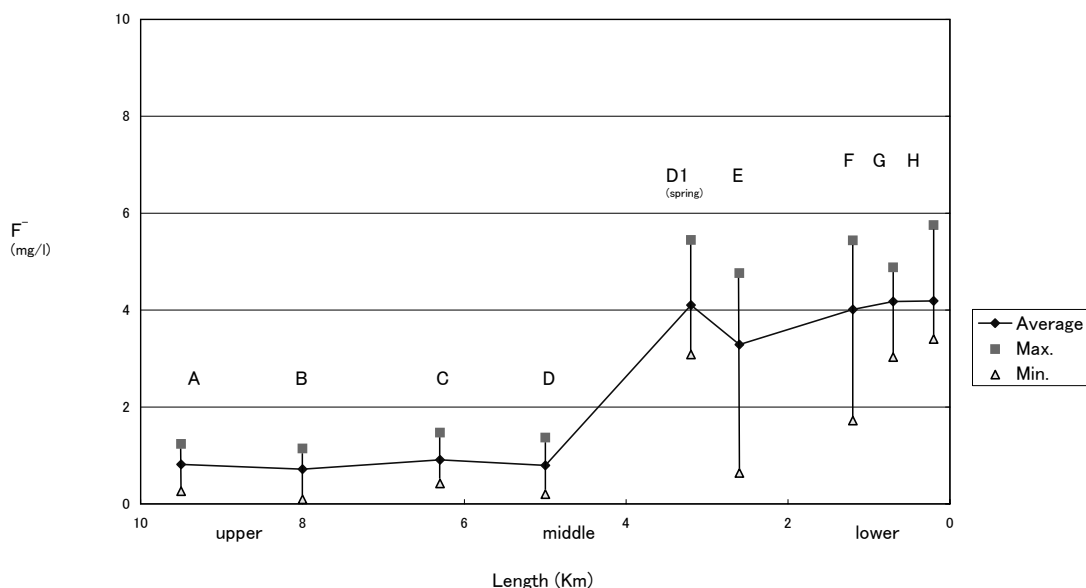


Fig. 22 The average of F^- concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

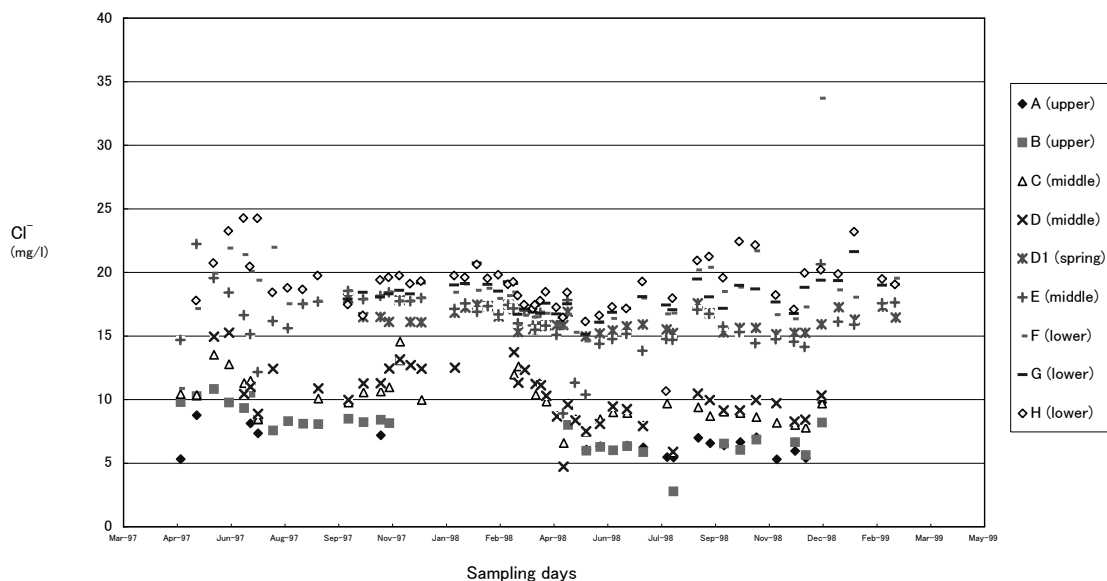


Fig. 23 The seasonable change of Cl^- concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

だらかに値を増加させていた。

牛渡川周辺河川の Cl^- の調査例を幾つか示す。 Ca^{2+} や Mg^{2+} と同様に日向川水系で1956年に詳しい調査が行われている¹⁰⁾。それによると、日向川上流の支流で、鳥海山に源流を持つ女郎沢川 (5.0mg/l)、小黒瀬川 (4.5 mg/l)、大八重川 (6.0mg/l)、白沢川 (4.3mg/l)、鹿俣川

(4.7mg/l) で 4 ~ 6 mg/l の値を示し、鳥海山に源流を持たない荒瀬川流域の支流はその2倍の8.4~10.2 mg/l の値を示していた。また、日向川下流（宮内）の1954年から1955年の調査⁴³⁾では10.2mg/lで、全国平均が5.8mg/l、最上川（松山町）で8.7mg/l、赤川（鶴岡市）で9.2 mg/l となっていた。これらと比較すると今回の調査した牛渡

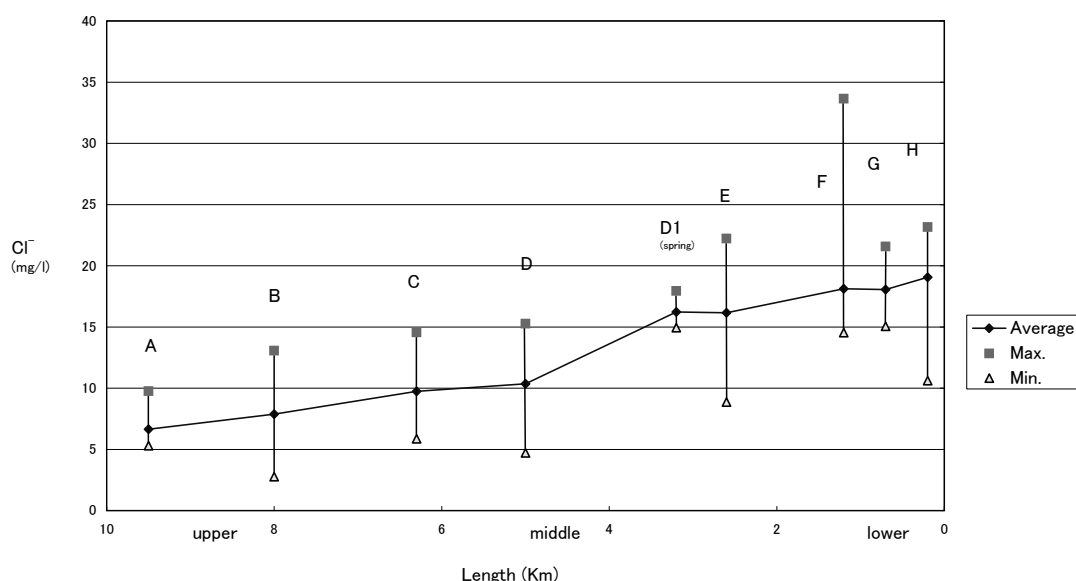


Fig. 24 The average of Cl^- concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

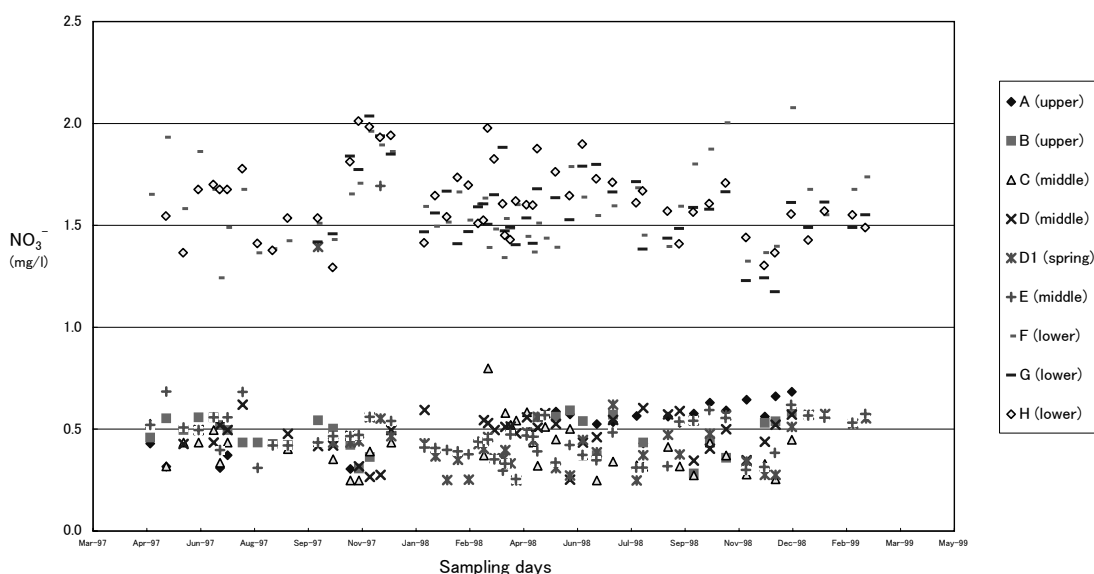


Fig. 25 The seasonable change of NO_3^- concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

川は、上流では鳥海山に源流を持つ川とほぼ同じ低い値（7 mg/l 程度）を示し、下流では18mg/l 程度と全国平均の2倍の高い値を示していた。

また、加藤の1956年の調査¹⁰⁾では、流程による濃度変化や月別変化の調査も行っている。それによると、日向川水系全体の Cl^- 濃度の変化は上流で低く（3 mg/l）、下流に向かうに従い徐々に上昇し、河口付近では10mg/l 程度となるとしている。月別変化については下流の福島、興休、刈屋の3地点で調査を行い、いずれの地域においても春から秋の値（7～12mg/l）より、冬期の1月から3月にかけて高い値（12～14mg/l）を示すとしている。

このように、流域による濃度変化や季節による濃度変化がこの地域の河川においても観察されており、牛渡川においても流域による濃度変化が観察された。ただ、明確な季節変化は観察されなかった。これは、地形や積雪、森林の状況、この河川特有の湧水の影響などが考えられ、今後詳しく調べる必要がある。

6. 3 NO_3^-

既に、窒素の測定に際して硝酸態窒素として定量を行った。ここでは、イオンクロマトグラフィー法で測定された NO_3^- について述べる。

NO_3^- の季節的な推移を採水地点ごとに図25に示す。前述した NO_3^- -Nの測定は1997年8月より開始していたが、 NO_3^- の測定は1997年5月から実施した。これによ

れば、極端に大きな値を取ることもなく、全体的に安定した値を示し、ほとんどが2 mg/l 以下であった。上流と中流では0.3～0.7mg/l の値を示し、下流で1.3～2 mg/l の値を示した。前述した比色法で求めた NO_3^- -Nと比較するとやや高い値を示した。また、明瞭な季節変動は認められなかった。

次に、各採水地点の変動を見ると（図26）、それぞれの平均値は上流のA（0.52）・B（0.48）地点から中流C（0.41）・D（0.48）・D1（0.44）・E（0.47）地点までは最上流のA地点でやや高い値を示すほかは、ほぼ等しい値を示した。しかし、下流では値が急激に上昇し、F（1.59）・G（1.57）・H（1.59）の地点では上流の約3倍の値を示した。このように、 NO_3^- はTNや NO_3^- -Nと同様の傾向を示した。

牛渡川周辺河川の NO_3^- -Nの調査例は少なく、日向川下流（宮内）の1954年から1955年の調査⁶³⁾では0.09mg/l で、全国平均が0.26mg/l、最上川（松山町）で0.29mg/l、赤川（鶴岡市）で0.09mg/l となっている。これらと比べて、上流も下流も高い値を示した。1954年の調査は比色法で行われており、クロマトグラフィー法との違いとも考えられるが、下流で値が高く1954年当時と比べて環境汚染が進んでいると見ることもできた。

6. 4 SO_4^{2-}

牛渡川の SO_4^{2-} の季節的な推移を採水地点ごとに示し

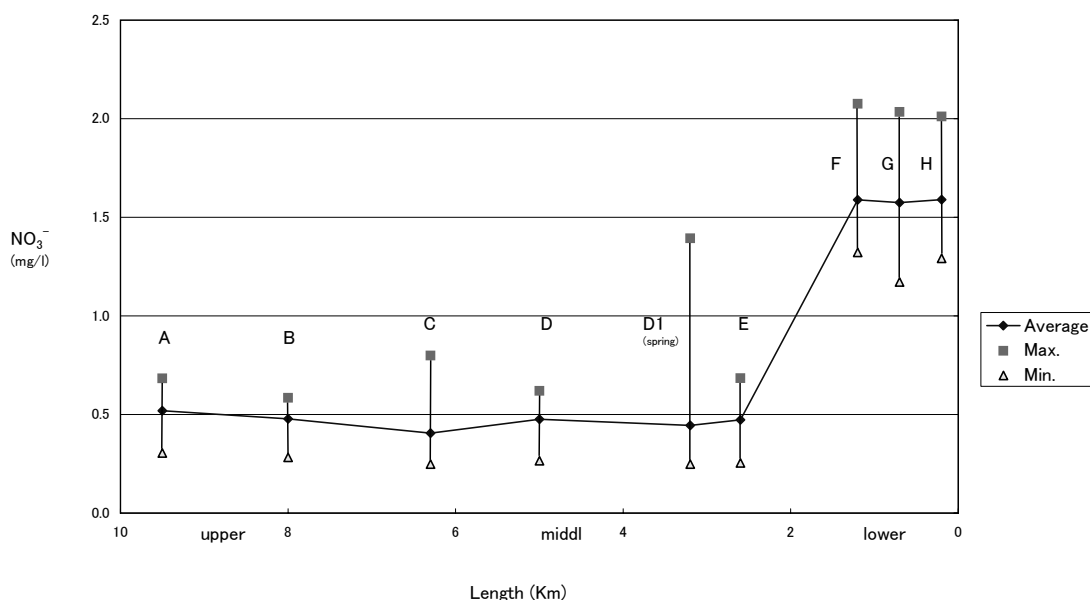


Fig. 26 The average of NO_3^- concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

たのが図27である。これによれば、下流で極端に高い値を示す試料が見られるが、ほぼ 4 mg/l 以下の値を示した。上流と下流でやや差がみられるが、中流ではその差がほとんど見られず、上流から下流まで1.5~3.5mg/l 付近の狭い範囲にかたまっていた。また、明らかな季節変動は見られなかった。

次に、各採水地点の変動を見ると（図28）、それぞれの平均値は上流のA (1.97)・B (2.00) 地点から中流のC (2.17)・D (2.43)・D1 (2.32)・E (2.37)、さらに、下流のF (2.62)・G (2.90)・H (3.20) と河口まで徐々に増加した。他の成分でみられた湧水地点（D1）や下流のF地点からの急激な上昇は全く見られなかった。

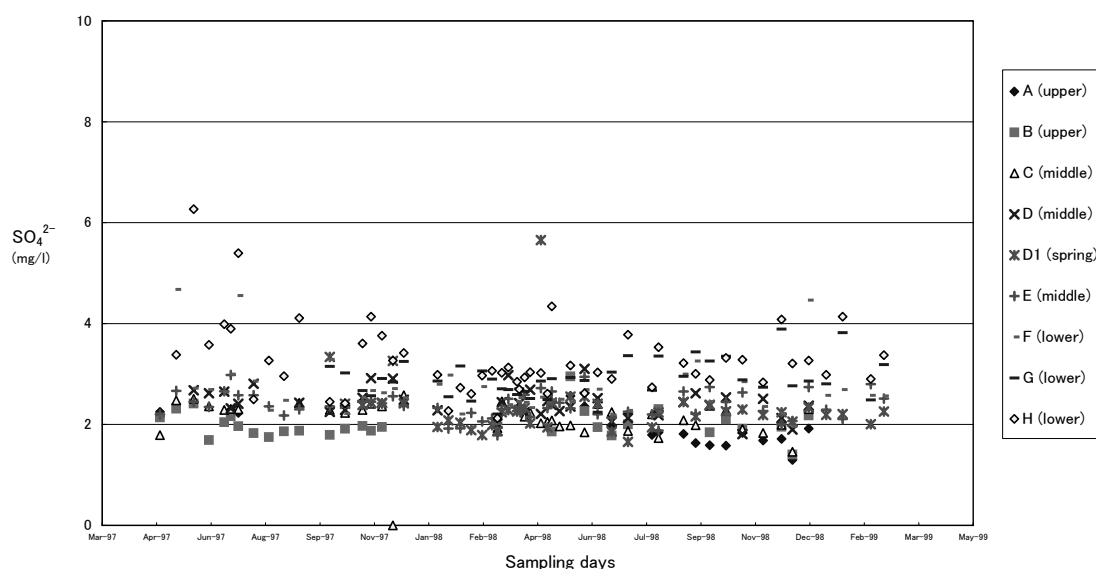


Fig. 27 The seasonable change of SO_4^{2-} concentration at each sampling points in Ushiwatari river.

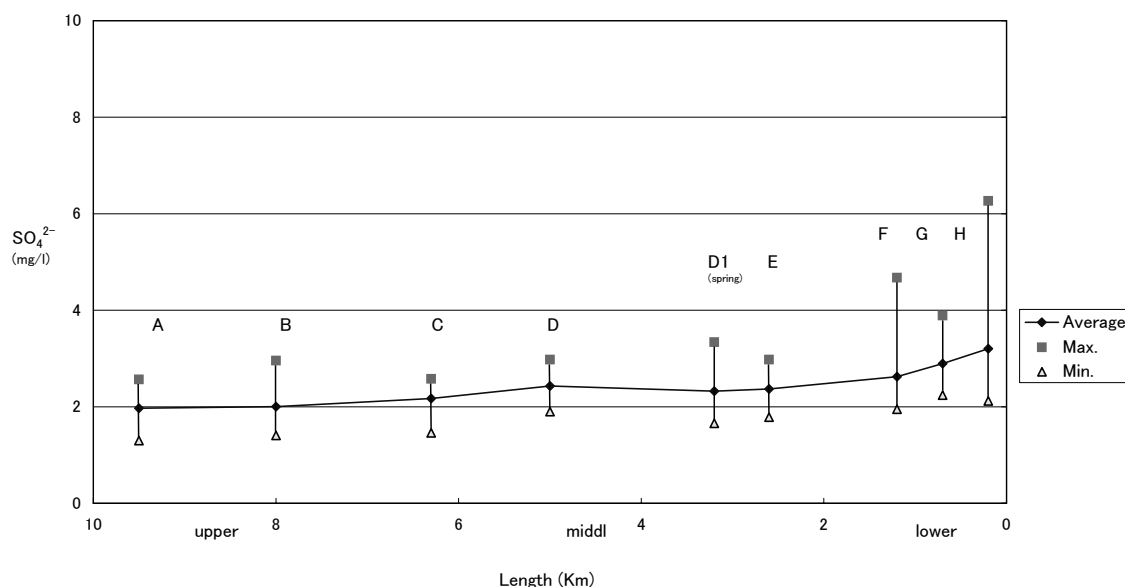


Fig. 28 The average of SO_4^{2-} concentration at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

牛渡川周辺河川の SO_4^{2-} の調査例を幾つか示す。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 同様、日向川水系で1956年に詳しい調査が行われている¹⁰⁾。それによると、日向川上流の支流で、鳥海山に源流を持つ女郎沢川(3.2mg/l)、黒瀬川(9.5mg/l)、大八重川(3.7mg/l)、白沢川(7.4mg/l)、鹿俣川(7.0mg/l)で3~10mg/lの値を示し、鳥海山に源流を持たない荒瀬川流域の支流も2.8~8.2mg/lとほぼ等しい値を示していた。また、日向川下流(宮内)の1954年から1955年の調査⁴³⁾では8.6mg/lで、全国平均が10.6mg/l、最上川(松山町)で17.6mg/l、赤川(鶴岡市)で4.6mg/lとなっていた。これらと比較すると、牛渡川は上流では鳥海山に源流を持つ川よりさらに低い値(2mg/l以下)を示し、下流も日向川下流と全国平均の3分の1(約3mg/l)の値を示した。このように、牛渡川は SO_4^{2-} 濃度のかなり低い河川であった。

また、加藤の1956年の調査¹⁰⁾では、日向川水系の河川は0.4~9.5mg/lの値を示すこと、また、下流の福島、興休、刈屋の3地点では、いずれの地点においても台風の時期(9月・10月)を除いて、春から秋の値(4.1~10.4mg/l)より、冬期の1月から3月にかけて高い値(10.3~14.0mg/l)を示すとしている。

このように、海岸近くの河口付近で海塩成分の影響と考えられる季節変動も観察されているが、牛渡川では明確な季節変動は認められなかった。これは、前述したように地形や積雪、森林の状況、この河川特有の湧水の影響

などが考えられ、海塩成分の影響を今後詳しく調査する必要がある。

ただ、牛渡川の SO_4^{2-} 濃度は上流から下流の全域に渡りほぼ一定の低い値を取り、他の成分とは明らかに異なる挙動を示した。このことから、大気汚染の影響が現れているとも見ることができる。また、牛渡川は SO_4^{2-} 濃度が極めて低い河川であり、大気汚染物質の影響を把握するためのモデル河川となることが期待でき、継続的に調査することが望まれた。

7. 水 温

牛渡川の水温の季節的な推移を採水地点ごとに図29に示す。水温の測定は1997年10月より開始した。これによると、明瞭な季節変動が認められ、冬期に1~10℃と低く、夏期に10~20℃と高い水温となった。また、夏期は上流と中流が高く、冬期は上流と中流が低い値を示した。これに対して中流と下流は変動が小さかった。

次に、各採水地点の変動を見ると(図30)、平均値は上流から下流までほぼ10℃前後の値を示した。上流から中流のD地点までは1.0~20℃と大きな変動を示したが、中流の湧水が現れるD1地点で8.2~13.2℃と変動が最も小さくなり、下流でも7.2~17.5℃の変動にとどまった。このように、牛渡川は湧水の影響を受けることにより、下流域で水温の変動が小さく、淡水魚などにとっても住みやすい環境を提供している河川と考えられた。

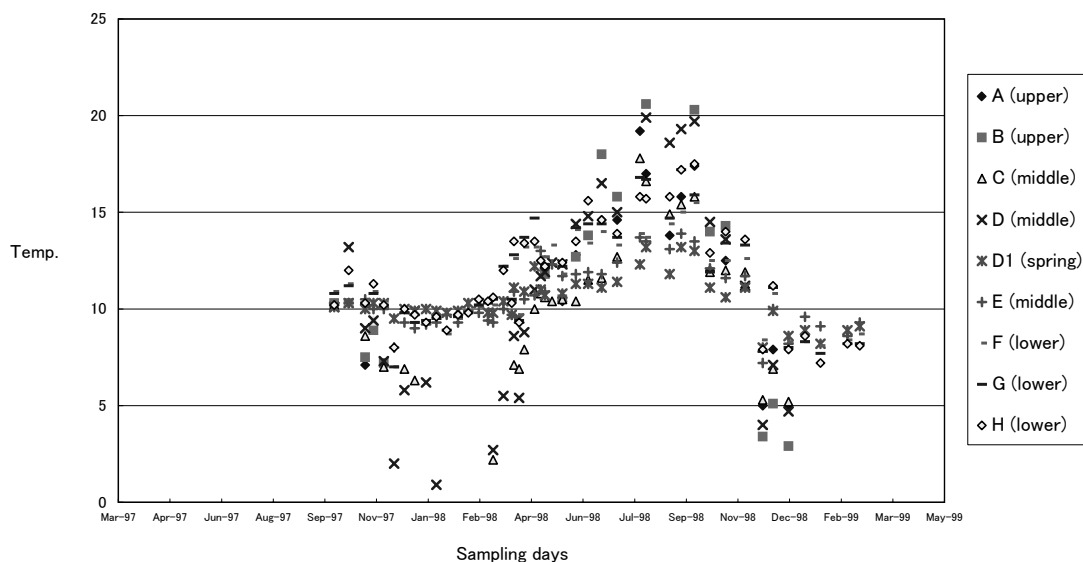


Fig. 29 The seasonable change of temperature at each sampling points in Ushiwatari river.

8. BODとCOD

BODやCOD は試料水中に存在する有機物の酸素消費量を表わし、河川の汚濁や清泉の重要な指標の一つである。1997年12月3日に、中流のD, D1, E, 下流のF, G, H地点の試料を分析した。BODは0.43~0.90mg/lを、CODは1 mg/l 以下の値を示した。いずれも、環境基準を大きく下回り、極めて良好な水質であった。なお、遊佐町が実施した1989年から1996年のBODの測定値も0.5~1.1mg/lを示し、このことを裏付けていた⁴¹⁾。

9. 牛渡川周辺の湧水の分析

前述したように、牛渡川の水質は湧水の影響を強く受けていた。また、他の河川では濃度が低いTPが牛渡川で高く、それも湧水が噴出する地点から高い値を示した。これらのことから、牛渡川の水質形成をさらに明らかにするため、1997年11月8日に牛渡川周辺の湧水（7カ所）を採水し、分析を行った。なお、対象として温海町の湧水（1カ所）も分析した（表1）。

牛渡川周辺の湧水は、一部にEC値が高いものや、海

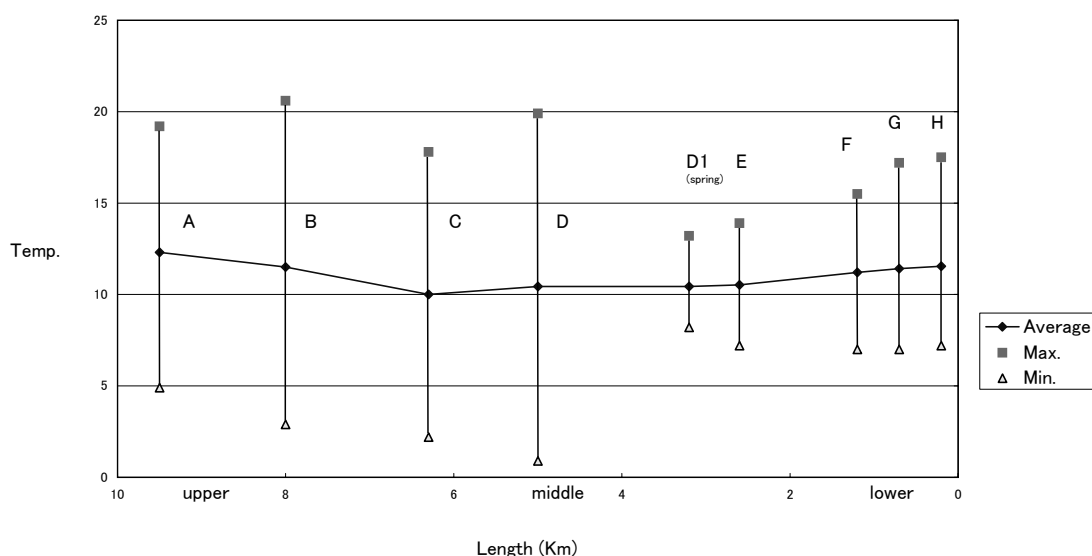


Fig. 30 The average of temperature at each sampling points in Ushiwatari river for two years.

Table 1 Water analysis of some springs in Mt. Choukai

	Ushiwatari river		Springs in Mt. Chokai							Atsumi
	Upper	Lower	Maruike ①	Ohshimizu ②	Ochibuse ③	Yamai ④	Kamizumi ⑤	Ohtori ⑥	Douharanotaki ⑦	Yurinko
pH	6.40	6.70	7.19	6.43	7.06	6.14	6.40	6.52	6.75	6.31
EC (ms/m)	4.23	12.33	12.81	19.75	14.13	13.47	27.40	16.69	6.55	9.61
TP (mg/l)	0.02	0.15	0.25	0.26	0.19	0.19	0.19	0.28	0.18	0.06
Na ⁺ (mg/l)	3.45	8.92	10.00	18.15	13.89	12.92	30.80	14.09	5.03	10.62
K ⁺ (mg/l)	0.47	3.33	3.14	3.38	1.58	1.50	2.25	2.37	0.84	0.34
Ca ²⁺ (mg/l)	1.01	3.99	7.22	8.70	4.85	4.22	8.94	6.62	2.13	3.35
Mg ²⁺ (mg/l)	0.57	2.20	2.89	5.06	2.66	2.40	6.37	4.35	0.84	1.30
F ⁻ (mg/l)	0.77	4.13	5.00	5.07	4.96	4.24	3.99	4.90	2.41	2.73
Cl ⁻ (mg/l)	7.24	18.33	20.32	32.65	22.31	21.54	63.20	34.54	8.05	15.21
NO ₃ ⁻ (mg/l)	0.50	1.58	1.80	2.37	0.87	2.82	2.33	1.89	0.83	1.69
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1.99	2.91	2.94	5.47	2.50	3.02	8.40	3.53	3.23	4.78

塩成分が高い傾向を示すものが見られたが、全体的に見れば、良好な水質の湧水と考えられた。TPについて言えば、今回対象とした温海の湧水より、いずれも明らかに高い値を示した。このことにより、リン濃度が高いことが鳥海山系の河川及び湧水の特徴の一つと考えられた。

また、牛渡川下流の水質は、牛渡川の最も近くの湧水である丸池の水質とよく似ており、牛渡川はやはり湧水の影響を強く受けていることを示唆した。

なお、胴原の滝の分析結果は、遊佐町で実施した1997年2月28日の分析結果と⁴⁰⁾いくつかの成分で一致しなかった。今後検討する必要がある。

IV. ま と め

牛渡川の水質について約2年間、上流から下流まで9ヶ所の採水地点を設け、pH、EC、全窒素、硝酸態窒素、アンモニア態窒素、陽イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), 陰イオン (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), 水温、BOD、CODの16項目を調査した。

まずこの流域の現地調査を行った。標高700m付近に源流を持つこと、150m付近から湧水が見られること、上流は広葉樹林、中流はスギ人工林、下流は水田地帯に三分区できることが明らかになった。これらのことを考慮して9ヶ所の採水地点を設けて、水質の測定を行った。

その結果、以下のことが明らかになった。

1. pHは6.34~6.75で弱酸性を示し、上流がやや低く下流に行くに従い、徐々に上昇した。また、過去の周辺河川のpHと比較するとやや低い値になることから、酸性化が進行している可能性があることがわかった。
2. ECは4~14mS/mを示し、上流から中流まで低い値を取り、中流の湧水地点から急激に上昇した。このように、ECは湧水の影響を強く受けていた。
3. 窒素は、全窒素、硝酸態窒素、アンモニア態窒素の測定を行った。全窒素 (0.2~1.3mg/l) と硝酸態窒素 (0.1~1.4mg/l) はほぼ同じ値を示した。また、両者とも下流 (水田地帯) のF地点から急激に増加した。このように、これらの成分は水田や畑地あるいは生活排水の影響を受けていると考えられた。なお、アンモニア態窒素については極まれに下流で微量測定されたが、その他は全く検出されなかった。
4. TPは0.00~0.25mg/lを示し、上流から中流まで低い値を取り、中流の湧水地点から急激に上昇した。このように、TPは湧水の影響を強く受けていた。ま

た、牛渡川の下流の月光川河口や日向川河口のTPの値も比較的高い値を示すことから、鳥海山系の河川は豊富なリンを含んでいることが示唆された。

5. 陽イオンは、 Na^+ が3~10mg/l, K^+ が0.4~4mg/l, Ca^{2+} が0.5~5mg/l, Mg^{2+} が0.4~3mg/lの値をそれぞれ示した。この内、 Na^+ と Mg^{2+} が似た挙動を示した。いずれも、中流の湧水地点で値をやや上昇させるが、全体的に見ると上流から下流にかけて徐々に増加していた。これに対して K^+ と Ca^{2+} は上流から中流まで低い値を取り、中流の湧水地点から急激に上昇した。これらは湧水の影響を強く受けていた。このように、海水中に含まれる割合の高い Na^+ や Mg^{2+} は上流で低く下流で高い値を示し、海塩成分の影響を強く受けていることが示唆された。
6. 陰イオンは、 F^- が0.5~5mg/l, Cl^- が6~20mg/l, NO_3^- が0.3~2mg/l, SO_4^{2-} が1.8~3.3mg/lの値をそれぞれ示した。いずれも異なる挙動を示した。 F^- は中流の湧水地点で値を急激に上昇させた。 Cl^- は中流の湧水地点で値をやや上昇させるが、全体的に見ると上流から下流にかけて徐々に値を増加し、 Na^+ や Mg^{2+} とほぼ同じ挙動を示した。 NO_3^- はTNや硝酸態窒素の値と同じ挙動を示し、下流のF地点から急激に増加した。 SO_4^{2-} はいずれの成分とも異なる挙動を示し、中流の湧水地点や下流でも大きな変動は見られず、上流から下流にかけてほぼ一定の値を示した。また、 SO_4^{2-} の濃度は他の河川と比較して極めて低かった。
7. 水温は、平均で約10°Cを示し、明らかな季節変動を示した。しかし、湧水地点から下流は変動が小さくなり、冬期間も7.2°C以上を維持していた。
8. 水温以外の測定項目において、季節的な変動はほとんど認められなかった。
9. BODとCODの値は、1mg/l以下であり、極めて良好な水質であった。
10. 牛渡川周辺の7ヶ所の湧水を調べると、いずれも良好な水質を示した。特にTPは他の地域 (温海) の湧水より明らかに高い値を示し、鳥海山水系の特徴の一つと考えられた。

以上のことから、牛渡川は二つの水質の変化点を持つ河川であった。一つは、窒素成分 (TN, NO_3^- -N, NO_3^-) の値が変化した下流のF地点であり、もう一つは、TP, K^+ , Ca^{2+} , F^- の値が変化した中流の湧水地点であった。

また、海塩成分由来と考えられた Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- は上流から下流にかけて徐々に増加していた。さらに、大気汚染物質の一つである SO_4^{2-} は他のどの成分とも異なる挙動を示し、牛渡川全流域を通じてほぼ一定の濃度で、上流では $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}$ 比が0.133（海水比：0.060）と2倍以上の値となっていた。これは、濃度がかなり低いこと、過去の測定データがないことなどから現状では断定できないが、実際に庄内地方でも nss-SO_4^{2-} （non sea salt- SO_4^{2-} ）の高い降雨²⁷⁾が観察されていることから、大気汚染物質の影響と見ることもできる。今後継続した調査を行う必要がある。また、牛渡川は、 SO_4^{2-} の濃度が低く、海塩成分の影響も小さいことから、今後の大気汚染物質の影響を調査するための良好な観測点の一つになると考えられる。

いずれにしても、牛渡川は極めて良好な水質を持ち、一年を通して安定した河川であった。特に、下流においては水温も含め安定していた。これらのことにより、鮭が遡上し、淡水魚などが豊富に見られる生態系豊かな河川となっていると考えられた。

また、今回は、上流、中流、下流の森林状況も調べ、森林と水質との関係も判断しようと試みたが、明確な関係を見出すことができなかった。今後、降雨や土壌、地質といった基本的な調査を行い、関係を明らかにする必要があると考えられた。

なお、本研究を実施するにあたり、貴重な資料の提供や助言を頂いた遊佐町職員の奥山仁志氏にここに感謝の意を表します。

V. 引用文献

- 1) 遊佐町史編さん委員会 (1988) 遊佐町史資料. 第11号: 192-197.
- 2) 長南里香+無名舎出版編 (2000) とうほく名水紀行. 無名舎出版. 74-78. 秋田.
- 3) 山形県遊佐町生活環境課編 (1999) ゆざまち環境基本計画. 遊佐町. B1-5, C1-5, D1-5. 遊佐.
- 4) 山形県環境保健部編 (1993) 山形県環境白書 (平成5年版). 166. 山形県環境保健部. 山形.
- 5) 山形県環境保健部編 (1994) 山形県環境白書 (平成6年版). 168-169. 山形県環境保健部. 山形.
- 6) 伊藤太郎 (1951) 山形県飛島の地球化学的研究 (第一報) - 湧水・流水の化学的性質 -. 山形大学紀要 (自然科学) 1 (4): 391-396.
- 7) 加藤武雄・白田明令・板垣慧 (1952) 蔵王山周辺河川の地球化学的研究 (第二報) 蔵王川について. 山形大学紀要 (自然科学) 2 (2): 87-88.
- 8) 加藤武雄・白田明令・板垣慧 (1952) 蔵王山周辺河川の地球化学的研究 (第一報) 須川水系の化学成分について. 山形大学紀要 (自然科学) 2 (2): 81-85.
- 9) 加藤武雄 (1960) 月山西方地域の陸水に関する地球化学的研究 月山周辺河川の陸水学的研究 (第4報). 山形大学紀要 (自然科学) 5 (1): 101-117.
- 10) 加藤武雄 (1962) 日向川水系 (山形県) の地球化学的研究. 山形大学紀要 (自然科学) 5 (3): 741-754.
- 11) 加藤武雄 (1963) 鮭川水系 (山形県) に関する地球化学的研究. 山形大学紀要 (自然科学) 6 (1): 43-62.
- 12) 加藤武雄 (1963) 松川水系 (山形県) の地球化学的研究. 山形大学紀要 (自然科学) 5 (4): 837-861.
- 13) 加藤武雄 (1965) 月布川 (最上川水系) の地球化学的研究. 山形大学紀要 (自然科学) 6 (3): 269-277.
- 14) 入江敏勝 (1963) 北蔵王地区の地球化学的研究 (1) 温泉および河川について. 山形大学紀要 (自然科学) 6 (1): 63-77.
- 15) 佐藤五郎・加藤武 (1986) 荒川水系横川 (飯豊山系) の水質変動と溶存物質の流送作用について. 東北地域災害科学研究 22: 41-49.
- 16) 佐藤五郎・矢野勝俊・加藤武 (1990) 庄内地方摩耶山系河川の水質と水文に関する研究. 山形大学紀要 (自然科学) 12 (3): 283-298.
- 17) Szepesi, D. J. and Fekete, K. E. (1987) Background levels of air and precipitation quality for Europe. Atmos. Environ, 21: 1623-1630.
- 18) 村野健太郎 (1993) 酸性雨と酸性霧. 裳華房. 179. 東京.
- 19) 安田洋 (1993) 酸性雨1 どんな雨が降っているか - 酸性雨の現状と地域性 -. 土肥誌 64 (4): 448-455.
- 20) 野内勇 (1994) 酸性雨2 植物生態系はどのような影響を受けるか 2. 酸性雨の農作物の生長と収量に及ぼす影響. 土肥誌 65 (1): 74-80.
- 21) 鶴田治雄 (1994) 酸性雨3 酸性雨はどのようにして生じる. 土肥誌 65 (1): 81-91.
- 22) 佐藤冬樹・藤原晃一郎・駒崎里美 (1989) 森林内に

- おける降雨成分の動態, 北大演習林研報 46 (4): 829-846.
- 23) 佐藤冬樹・笹賀一郎・藤原晃一郎 (1996) 北海道北部における酸性雪, 雪氷58 (4): 285-294.
- 24) 上木勝司・飯田俊彰・上木厚子・石田朋靖・塚原初男・桑原英夫 (1990) 山形県日本海沿岸地域における降水中の酸性降下物の実態, 山形大学紀要（農学）11 (1): 143-148.
- 25) 飯田俊彰・石田朋靖・上木勝司・上木厚子・桑原英夫・塚原初男 (1990) 山形県日本海沿岸山地小流域における酸性降下物の河川流出の定量的把握への試み, 山形大学紀要（農学）11 (1): 81-86.
- 26) 飯田俊彰・上木勝司 (1992) 日本海沿岸地域における湿性酸性降下物の特性, 農業土木学会誌 60 (12): 1103-1106.
- 27) 飯田俊彰・上木勝司・塚原初男・上木厚子 (1995) 東北地方日本海沿岸地域における湿性酸性降下物の特性, 農業土木学会誌論文集 175: 47-56.
- 28) 塚原初男・寺沢アキラ・下井田領子・武田能拓・福島純 (2000) 本州北部日本海側の豪雪地におけるスギ, ヒノキ, カラマツ, ブナ, ミズナラ, オニグルミ閉鎖林の林木による主要酸性イオンのみかけ遮断量と林木からの主要中性イオンのみかけ溶出量, 山形大学紀要（農学）13 (3): 255-286.
- 29) Tranter, M., Brimblecombe, P., Davies, T.D., Vincent, C.E., Abrahams, P.W. and Blackwood, I. (1986) The composition of snowfall, snowpack and meltwater in the scottish highlands, -Evidence for preferential elution. Atmospheric Environment 20: 517-525.
- 30) Williams, J.M. and Melack, J.M. (1991) Solute chemistry of snowmelt and runoff on an alpine basin, Sierra Nevada, Water Resour. Res. 27: 1575-1588.
- 31) 佐藤冬樹・笹賀一郎・榎本浩志・藤原晃一郎 (1997) 北海道北部における積雪底面融雪水のイオン組成, 北大演研報 54 (2): 175-187.
- 32) Suzuki, K. (1992) Chemical changes of snow cover by melting. Jpn. J. Limnol. 43: 102-112.
- 33) Jenkins, A., Ferrier, R. and Waters, D. (1993) Melt water chemistry and its impact on stream water guarity. Hydrol. Process 7: 193-293.
- 34) Semkin, R. and Jeffries, D. (1988) Chemistry of atmospheric deposition, the snow-pack, and snow-melt in the Turkey Lakes watershed, Can. J. Fish. Aquant. Sci. 45: 38-46.
- 35) Motoyama, H. (1986) Studies of bain heat balance and snowmelt runoff models. Contrib. Inst. Low Temp. Sci. A35: 1-53.
- 36) 堀田庸 (1991) 森林流域の物質循環と水質浄化, 森林と水資源, 81-109, 日本治山治水協会.
- 37) 大手信人・徳地直子・鈴木雅一 (1991) 森林流域内の水移動にともなう地中水・溪流水の水質変化, 京大演報67: 69-81.
- 38) 中川泰則・徳地直子・西村和雄・岩坪五郎 (1995) 森林流出水の水質特性に関する広域的比較, 京大演報67: 40-50.
- 39) 日本分析化学会北海道支部編 (1995) 水の分析, 化学同人, 240-248, 東京.
- 40) 日本分析化学会北海道支部編 (1995) 水の分析, 化学同人, 221-226, 東京.
- 41) 山形県遊佐町生活環境課編 (1999) ゆざまち環境基本計画, 遊佐町, 14-16, A 1-8, 遊佐.
- 42) 佐藤冬樹・笹賀一郎・藤原晃一郎 (1990) 北海道北部天然林内を流れる小河川の水質, 日林論 101: 255-256.
- 43) 小林純 (1973) 水健康診断, 岩波新書, 付表 1-15, 東京.
- 44) 山形県遊佐町生活環境課編 (1999) ゆざまち環境基本計画, 遊佐町, 9, 遊佐.